

**CONSTRUCCION, PUESTA A PUNTO
Y PRIMEROS ENSAYOS DE UNA INSTALACION
PARA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION INTRACAVIDAD LASER
POR TRANSFORMADA DE FOURIER**

MEMORIA
que para optar al título de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
presenta

ALFONSO DEL OLMO PINTADO

DIRECTOR
Dr. DIONISIO BERMEJO PLAZA
Investigador Científico

CODIRECTORA
Dra. CONCEPCION DOMINGO MAROTO
Investigador Científico

Instituto de Estructura de la Materia
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

**CONSTRUCCION, PUESTA A PUNTO
Y PRIMEROS ENSAYOS DE UNA INSTALACION
PARA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION INTRACAVIDAD LASER
POR TRANSFORMADA DE FOURIER**



* 5 3 0 9 5 5 9 2 7 7 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MEMORIA
que para optar al título de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
presenta

ALFONSO DEL OLMO PINTADO

DIRECTOR
Dr. DIONISIO BERMEJO PLAZA
Investigador Científico

CODIRECTORA
Dra. CONCEPCION DOMINGO MAROTO
Investigador Científico

Instituto de Estructura de la Materia
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

MADRID - 1993

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han ayudado a que este trabajo saliera finalmente adelante. En este sentido, debo citar en primer lugar a los directores de esta Tesis, el Dr. Dionisio Bermejo, por sus directrices siempre bien encaminadas a la consecución de buenos resultados, y a la Dra. Concepción Domingo, por su constante empuje durante este largo tiempo.

Quiero agradecer también muy sinceramente al Prof. José Manuel Orza, sus valiosos comentarios y sugerencias, especialmente en el trabajo del cloro, y al Dr. Rafael Escribano, siempre en disposición de ayudar, su inestimable colaboración en el trabajo del CHD₃.

Quede constancia, igualmente, de mi agradecimiento a José Manuel Castiño, que me ha prestado continuamente su ayuda, y a quién agradezco, además, la realización de muchas de las figuras que aparecen en esta memoria. Y a Javier Rodríguez; los diseños y la elaboración de los circuitos electrónicos que aparecen en el presente trabajo, así como numerosos comentarios prácticos, se los debo a él.

Asimismo, quedo muy agradecido a todo el personal del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC, así como al del taller mecánico, al de técnicas especiales y al del taller de vidrio del Instituto Rocasolano.

Especial mención en este apartado se merece mi familia, quienes durante todo este tiempo han escuchado una, otra y tantas veces la misma excusa, sin que ello disminuyera su confianza en mí. Y por encima de todos, Cristina, quién estando siempre a mi lado proporcionándome en todo momento su apoyo incondicional ha hecho que este trabajo mereciera realmente la pena, y mi hija Marta, quién espero que algún día llegue a comprender por qué no he podido dedicarle todo el tiempo que se merece. Ellas son quienes más directamente han sufrido este trabajo, y con quienes más en deuda quedo.

A Cristina

Indice

Introducción.....	1
1. Revisión Histórica de la Espectroscopía de Absorción Intracavidad.....	5
2. Fundamentos de la espectroscopía de Absorción Intracavidad Láser por Transformada de Fourier	17
2.1. La espectroscopía de Absorción Intracavidad Láser	19
2.1.1. Mecanismos de generación de la radiación láser	21
2.1.2. El efecto Intracavidad	28
2.1.3. Modelos Teóricos	31
2.1.4. Principales inconvenientes de las Técnicas Intracavidad	36
2.2. Fundamentos de la Espectroscopía por Transformada de Fourier	48
2.2.1. Efectos del muestreo del interferograma: Aliasing	55
2.2.2. Ventajas de la espectroscopía ICLAS por TF	58
3. El Sistema Experimental	61
3.1. El láser de colorante	63
3.2. El interferómetro por Transformada de Fourier	77
3.2.1. El interferómetro	77
3.2.2. La etapa electrónica	81
3.2.3. El sistema de tratamiento de datos	84
3.3. Tratamiento de los interferogramas. Cálculo de la TF	88
3.3.1. Transmisión de archivos del Nicolet al PC	88
3.3.2. Conversión de archivos a formato Spectra-Calc	92

3.3.3. Eliminación de efectos etalón	93
3.3.4. Cálculo de la Transformada de Fourier y obtención del espectro	95
4. Puesta a punto de espectrómetro FT-ICLAS	99
4.1. Los primeros espectros	101
4.2. Estudio de los parámetros que afectan a las técnicas ICLAS	103
4.2.1. Variación de la sensibilidad con la potencia de bombeo	103
4.2.2. Variación de la sensibilidad con la longitud de la cavidad	104
4.3. Estudio de la relación Señal-Ruido	109
4.3.1. Estudio del ruido en el láser de colorante	109
4.3.2. Eficiencia del interferómetro en función de la polarización	113
4.3.3. Influencia del diámetro del haz láser en la relación S/N	115
4.4. Distorsiones en el interferograma	116
4.4.1. Errores de intensidad: a) Aditivos	118
4.4.2. Errores de intensidad: b) Multiplicativos	120
4.4.3. Errores de Intensidad: c) efecto de la no linealidad del detector	124
4.4.4. Distorsiones de fase	125
5. Estudio de la evolución temporal de las absorciones	131
5.1. Antecedentes	133
5.2. Estudio del sistema de adquisición de datos del interferómetro	136
5.3. Montaje experimental para el estudio de la evolución temporal de las absorciones ..	142
5.3.1. La modulación del láser de colorante	142
5.3.2. Adaptación del interferómetro para detectar señales moduladas	145
5.3.3. Ventajas del sistema experimental modulado	147
5.4. Evolución temporal del láser sin absorbedor	148
5.5. Evolución temporal del espectro FT-ICLAS del Oxígeno	153

6. Espectros de Aplicación	157
6.1. El espectro FT-ICLAS del sistema b -X del oxígeno	159
6.1.1. Estudio de la banda (2-0)	164
6.1.2. Estudio de la banda (1-0)	170
6.1.3. Estudio de la banda (3-0)	175
6.2. El espectro FT-ICLAS de las bandas $ \nu_1\rangle$ y $ 5\nu_1, 2\nu_5\rangle$ del CHD ₃	176
6.3. El Espectro FT-ICLAS del sistema B -X del Cloro	184
6.3.1. El sistema B -X de la molécula de Cl ₂	184
6.3.2. El espectro FT-ICLAS del Cloro natural	187
6.3.3. El espectro FT-ICLAS del ³⁷ Cl ₂	194
Resumen y Conclusiones	201
Apéndices	207
Bibliografía	257
Publicaciones	265

Introducción

Ya desde su descubrimiento, a comienzos de la década de los setenta, la Espectroscopía de Absorción Intracavidad Láser se destacó como una técnica extraordinariamente sensible. Los trabajos pioneros de Pakhomicheva et al.¹ y Peterson et al.^{2,4} fueron seguidos en años sucesivos por un gran número de publicaciones en las cuales se pone de manifiesto esta gran sensibilidad, y en las que se presentan numerosas aplicaciones que tratan de explotar esta característica.

En un experimento típico de Absorción Intracavidad, la célula que contiene la muestra se coloca en el interior de la cavidad de un láser con perfil de ganancia homogéneo, entre los espejos que conforman el resonador. Las absorciones inducidas por la muestra afectan a los procesos de generación de la radiación láser, lo cual se manifiesta en una modificación de su perfil de emisión, donde queda "impresa" la información sobre las absorciones. Con el fin de poder variar la longitud de onda de la emisión y poder estudiar las absorciones abarcando un amplio margen de frecuencias, es conveniente utilizar un láser sintonizable.

Con este tipo de experiencias se han logrado detectar coeficientes de absorción de hasta 10^{-10} cm^{-1} , y se han llegado a reportar factores de magnificación de 10^6 respecto a las técnicas convencionales de absorción extracavidad. Tres son los factores a los que se les atribuye la magnificación observada:

- i) Efecto Multipaso, debido a que dentro del resonador la radiación láser es forzada a pasar multiples veces a través de la célula, lo que equivale a un aumento de la longitud efectiva de la muestra.
- ii) Efecto de competición de modos: en un láser con perfil de ganancia con ensanchamiento homogéneo, las pérdidas que introduce el absorbedor a determinadas frecuencias, permiten que las frecuencias más próximas crezcan a expensas de la energía del medio activo que no aprovechan las primeras, con lo cual se acentúa la profundidad de las absorciones.

- iii) Efecto Umbral, que tiene su origen en la propia naturaleza de la emisión láser, la cual se produce cuando la ganancia generada por la inversión de población supera a las pérdidas que existen en el resonador. Por tanto, en condiciones próximas al umbral de oscilación del láser, la introducción de mínimas pérdidas a determinadas frecuencias puede llegar a provocar incluso la extinción total del láser a esas frecuencias.

A pesar de la gran diversidad de sistemas experimentales descritos en la bibliografía, se puede establecer una clasificación de todos ellos atendiendo a la anchura relativa de la emisión láser con respecto a las absorciones a estudiar:

- i) Los que presentan un perfil de emisión del láser estrecho, comparado con las absorciones a detectar.
- ii) Aquellos en los que la anchura espectral del láser es mayor que la de las absorciones a detectar.

En el primer grupo de técnicas, denominadas de Banda Estrecha, las pérdidas que introduce la muestra afectan por igual a todo el perfil de emisión del láser. Al no haber pérdidas a frecuencias selectivas, no se pueden beneficiar del efecto de competición de modos, por lo que poseen una menor sensibilidad. Por el contrario, presentan la ventaja de que para estudiar las absorciones no es preciso analizar espectralmente la emisión del láser: basta detectar las variaciones producidas en la intensidad de salida del láser en función de su longitud de onda, al barrer la frecuencia del laser a lo largo de la banda de absorción.

Por el contrario, en las técnicas de Banda Ancha, las absorciones introducen pérdidas solamente a determinadas frecuencias dentro del perfil de emisión del láser, lo que las permite aprovechar la contribución del efecto de competición de modos. La sensibilidad es mayor pero en contrapartida, para observar las absorciones es necesario analizar espectralmente la radiación emitida por el láser.

Se puede establecer otra división de los sistemas experimentales, esta vez atendiendo al modo de operación del láser: los que utilizan láseres pulsados, y aquellos que utilizan un láser operando en modo continuo. Por término medio, estos últimos alcanzan mayores sensibilidades. Sin embargo, la posibilidad de controlar el tiempo de duración de la emisión láser en los sistemas pulsados permite la realización de medidas del coeficiente de absorción de la muestra, ampliando el rango de aplicaciones de la Absorción Intracavidad al terreno del análisis cuantitativo. Se ha descrito un tercer tipo de sistemas en los cuales se interrumpe periódicamente la acción de un láser continuo, operando en lo que se ha denominado modo "quasi-continuo". Este tipo de técnicas también posibilita la realización de medidas cuantitativas.

En el presente trabajo se describe la construcción de un espectrómetro para el estudio de la Absorción Intracavidad Láser. El sistema escogido es de los denominados de banda ancha, utilizando un láser de colorante lineal bombeado por un láser iónico de Ar^+ . La operación en modo continuo del primero produce una emisión con una anchura espectral entre 1 y 30 cm^{-1} , dependiendo de los elementos de sintonía que se introduzcan en la cavidad.

La aportación original más importante del presente trabajo radica en el sistema de detección. Hasta ahora, en la medida de nuestro conocimiento, el análisis espectral de la radiación emitida por el láser con la muestra intracavidad se ha realizado siempre con sistemas dispersivos convencionales. En este trabajo se ha utilizado un interferómetro por Transformada de Fourier Nicolet 170-SX, con una resolución máxima de $0,06\text{ cm}^{-1}$. Con este sistema, además de aprovechar las ventajas inherentes a las técnicas de TF, se puede eliminar uno de los mayores inconvenientes, y muchas veces principal factor de limitación de la Absorción Intracavidad: la presencia de efectos etalón, o figuras de interferencias entre las múltiples reflexiones internas que se producen en aquellos elementos intracavidad que posean caras planas y paralelas. Estas figuras, que aparecen extendidas en todo el espacio de frecuencias que constituye el espectro, se encuentran bien localizadas en el espacio de Fourier y se pueden filtrar fácilmente truncando una pequeña porción del interferograma, sin que por ello se vea afectada significativamente la relación Señal/Ruido.

La adaptación para realizar estudios en la región del visible de un sistema comercial de este tipo, diseñado originalmente para trabajar en la región del Infrarrojo, ha sido relativamente sencilla,

Con este montaje experimental, se ha registrado el espectro de absorción de la banda (2-0) de la transición $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ de la molécula de oxígeno. Se trata de una transición electrónica prohibida por las reglas de selección, y por tanto extremadamente débil. La cabeza de banda aparece a una frecuencia de 15.932 cm^{-1} , extendiéndose hacia la zona del rojo, dentro del intervalo de sintonía de la Rodamina-6G. Estas características hacen del oxígeno una muestra ideal, susceptible de ser estudiada mediante la técnicas de Absorción Intracavidad. Además, dada su abundancia natural en la atmósfera, es posible hacer los espectros sin necesidad de célula, reduciendo así el número de elementos intracavidad. De hecho, esta molécula ha sido ampliamente estudiada para demostrar las posibilidades de muchos de los sistemas experimentales aparecidos en la bibliografía, lo que ha permitido establecer comparaciones con el sistema aquí descrito.

Se ha registrado también la banda (1-0) correspondiente a la misma transición del oxígeno, cuya cabeza de banda aparece en torno a 14.562 cm^{-1} . Para poder cubrir esta región, se ha utilizado una solución de DCM como colorante en el láser.

Posteriormente se adaptó este sistema para conseguir operar el láser de colorante en modo quasi-continuo, modulando la radiación de bombeo del láser de manera sincronizada con el proceso de adquisición de datos del espectrómetro. El montaje diseñado permite además un control preciso del tiempo transcurrido desde que se inicia el pulso láser hasta el instante en el que se produce el muestreo del mismo en el interferómetro. Este intervalo, denominado tiempo de generación t_g , es un parámetro de gran importancia en espectroscopía de Absorción Intracavidad, ya que permite medir el coeficiente de absorción de la muestra.

Con este nuevo montaje experimental se ha llevado a cabo un estudio de la evolución temporal del láser de colorante, en primer lugar en ausencia de absorciones. Más tarde se realizaron nuevos registros del espectro del oxígeno variando el tiempo de generación. De estos experimentos se han obtenido los coeficientes de absorción de las bandas estudiadas.

A continuación se presenta también el espectro de la molécula de CHD_3 en fase gaseosa en la región de 16.100 a 16.320 cm^{-1} , donde se observan dos bandas correspondientes a altos sobretonos vibracionales, identificadas como $|6\nu_1\rangle$ y $|5\nu_1, 2\nu_3\rangle$. Se presenta una asignación tentativa de las transiciones observadas, así como un análisis de la estructura rotacional.

Finalmente, para ilustrar una vez más la extraordinaria sensibilidad del espectrómetro de Absorción Intracavidad que se presenta, se ha estudiado el espectro de la transición electrónica $B^3\Sigma(0_u^+) \leftarrow X^1\Sigma_u^+$ de la molécula de Cl_2 . Por primera vez se ha podido registrar la región comprendida entre 16.000 y 16.200 cm^{-1} , donde las transiciones son extremadamente débiles debido a que los dos estados que intervienen poseen distancias de enlace muy diferentes, y por tanto los factores de Franck-Condon son muy bajos. Esta circunstancia hace de la Absorción Intracavidad una técnica especialmente apropiada para el estudio de esta transición. También se ha registrado por primera vez el espectro de la especie isotópica $^{37}\text{Cl}_2$ en la región de 16.360 y 16.470 cm^{-1} . En ambos casos se presenta una asignación de las transiciones observadas.

Revisión Histórica de la Espectroscopía de Absorción Intracavidad

Han transcurrido ya más de dos décadas desde que se descubriera la posibilidad de detectar absorciones muy débiles introduciendo la muestra en el interior de la cavidad de un láser. En todo este tiempo, han sido numerosos los trabajos publicados por diferentes grupos de investigadores de todo el mundo, poniendo de manifiesto la gran sensibilidad que permite obtener esta nueva técnica. En este capítulo se presenta una breve revisión de gran parte de estos trabajos. Asimismo, se incluyen referencias a otros tipos de espectroscopías que han podido sacar también partido de esta propiedad, mejorando notablemente sus resultados.

La importancia de desarrollar un resonador óptico estable, con bajas pérdidas, era ya reconocida incluso antes de la realización práctica del primer láser, a comienzos de la década de los 60. Esta circunstancia viene a poner de manifiesto la gran sensibilidad de los láseres frente a las pérdidas del resonador. Posteriormente, la generación de pérdidas a frecuencias selectivas mediante la introducción de elementos dentro de la cavidad tales como los prismas, redes o etalones, ha sido siempre la técnica más empleada para controlar la longitud de onda de la emisión láser.

El primer trabajo en el cual se puso de manifiesto la exaltación de las absorciones dentro de la cavidad data del año 1.970 y se debe a Pakhomicheva *et al.*¹, del Instituto Levedev de Moscú, quienes atribuyeron la modulación que se observaba sobre el perfil de emisión de un láser de Nd^{3+} -Glass a las pérdidas del resonador a determinadas frecuencias. Para comprobar esta hipótesis, introdujeron dentro del resonador un etalón cuya reflectividad se podía variar cambiando la composición del líquido que lo llenaba. El resultado fué concluyente, ya que el perfil de emisión del láser presentaba una modulación que se ajustaba exactamente a la curva de transmisividad del etalón. Posteriormente, para demostrar las aplicaciones de esta nueva técnica, sustituyeron el etalón intracavidad por muestras de CH_4 y NH_3 , cuyas absorciones quedaron también impresas sobre la emisión del láser.

Poco después, aparentemente de forma independiente, el grupo de Peterson, del National Bureau of Standards de Washington, publicó dos trabajos consecutivos, en los que utilizaban expresamente un láser de colorante bombeado por una lámpara de flash para investigar las absorciones de unas muestras de Na y I_2 primero, y una disolución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ después, colocadas en el interior de la cavidad. En el primero de ellos², los autores realizaron una estimación del aumento de la sensibilidad mediante la comparación de los límites de detección intracavidad y extracavidad del Na a través de la observación del doblete amarillo a 589 nm. La cantidad mínima detectable cuando la muestra se colocaba dentro de la cavidad era de unas 70 veces menor.

En el segundo trabajo⁴ llevaron a cabo un estudio comparativo de las absorciones con dos perfiles de emisión de anchuras diferentes: primero utilizaron el sistema de su anterior trabajo y posteriormente introdujeron en él una serie de prismas intracavidad para reducir unas 20 veces la anchura del perfil de emisión. En ambos casos comprobaron que las absorciones a 579 nm cumplían la ley de Beer, si bien la sensibilidad de la técnica en el primero, del orden de 400 veces mayor que en las técnicas extracavidad, era mucho mayor que con la emisión más estrecha. En ningún caso los autores observaron que la sensibilidad variase con la energía de bombeo, ni con la reflectividad del espejo de salida, parámetros ambos que, como veremos más adelante, se relacionan con el tiempo de vida de los modos.

A partir de los resultados obtenidos elaboraron una teoría con la que dedujeron teóricamente una expresión para la sensibilidad de la técnica. Este modelo les permitió además realizar una importante predicción: los sistemas para Absorción Intracavidad que utilizan láseres continuos presentan una mayor sensibilidad que los sistemas pulsados.

Ese mismo año se publicó un trabajo debido a Hänsch *et al.*⁵, de la Universidad de Stanford, en el que se utilizaba un laser de colorante continuo con una cavidad doblada de 4 espejos. La muestra utilizada en este caso era una célula de I_2 de temperatura regulable que se podía montar dentro o fuera de la cavidad. Como sistema de detección se empleaba una segunda célula de I_2 colocada fuera de la cavidad cuya fluorescencia a 90° era analizada por un tubo fotomultiplicador. Aumentando la temperatura de la primera célula se podía conseguir una presión de vapor suficiente para provocar una extinción total de la emisión del láser a las frecuencias de absorción del I_2 , lo cual se manifestaba en la desaparición de la señal de fluorescencia de la segunda célula. A partir de estas medidas, los autores obtuvieron una sensibilidad intracavidad del orden de 10^5 veces mayor que la de los experimentos fuera de la cavidad, lo cual confirmaba las predicciones del modelo de Keller.

A raíz de estos trabajos pioneros, se diseñaron en diversos laboratorios nuevos sistemas experimentales para el estudio de la Absorción Intracavidad. En todos ellos se ponía de manifiesto la enorme sensibilidad de la técnica, corroborando los resultados iniciales. Otros investigadores han explotado precisamente esta característica aplicando las técnicas Intracavidad a diferentes campos de la investigación. Se puede encontrar una buena revisión de estos trabajos hasta el año 1.982 en el capítulo de Harris⁸⁹, complementada por el trabajo de Burakov⁶⁵, y más recientes en los artículos de Atmanspacher⁹³ y Campargue¹¹³.

La aplicación más inmediata de las técnicas Intracavidad es el estudio de espectros de absorción de especies moleculares con intensidades de línea extremadamente débiles. En este sentido, los primeros trabajos utilizaron la propia atmósfera como muestra. Baev *et al.*¹⁷ y Antonov *et al.*¹⁸ identificaron absorciones del H_2O (v) en la región del visible correspondientes a transiciones a niveles vibracionales elevados dentro del estado electrónico fundamental; los primeros autores identificaron además algunas líneas correspondientes al NO_2 , presente como contaminante. Más tarde, el grupo del profesor Baev volvió a registrar el espectro del H_2O (v) atmosférico, primero entre 585 y 605 nm³⁵ llegando a detectar absorciones de 10^{-8} cm^{-1} , y después entre 880 y 970 nm⁶⁷, utilizando un láser de centros de color de $LiF:F_2^+$ bombeado por un laser iónico de Xe.

Tomando también la atmósfera como muestra, Bray *et al.*³⁰ registraron por primera vez el espectro de Absorción Intracavidad de la transición de dipolo magnético (2-0) del sistema $b-X$ de la molécula de O_2 . Posteriormente, esta transición ha sido muy ampliamente estudiada. Además, estos autores

obtuvieron el espectro en torno a 630 nm de una muestra de HCl (v), correspondiente al sobretono $v' = 6 \leftarrow v'' = 0$ de la tensión Cl-H.

Por su parte, Hill *et al.*⁵² publicaron la banda (3-0) de la transición *b*-X del O₂, que no había podido ser detectada en experimentos extracavidad con 16 km de recorrido. Para rebajar el ensanchamiento por presión, aislaron la cavidad del láser e introdujeron O₂ a baja presión (100 torr), de manera que llegaron a resolver estructuras finas, inapreciables a la presión atmosférica por el efecto del ensanchamiento por presión. Más tarde¹⁰⁸, este grupo de investigadores registró también por primera vez el espectro de absorción de la banda (2-0) de la misma transición en la especie isotópica ¹⁸O₂, obteniendo valiosos resultados de las constantes moleculares.

El I₂ ha sido también objeto de múltiples estudios^{20,66,67}. Hänsch *et al.*⁵ propusieron un elegante método para realizar un análisis isotópico cuantitativo, que fué puesto en práctica por Datta *et al.*²³ y Hohimer *et al.*⁴⁸. Harris⁴⁴ utilizó una célula de I₂ intracavidad para estudiar la sensibilidad en función de la potencia de bombeo, y después comparar con las teorías existentes.

Otra molécula que también ha sido objeto de estudio es el Br₂: Hemenway *et al.*⁵⁰ introdujeron una célula con Br₂ dentro de la cavidad de un láser de colorante para provocar absorción total de las frecuencias a las cuales aparecen las absorciones de la transición *B*-X en la región de 570-616 nm. La radiación de salida del láser, sin tales frecuencias, se utiliza para irradiar una muestra de Br₂ situada fuera de la cavidad en la que es posible observar la absorción selectiva de la transición *A*-X, mucho mas débil.

Dentro de las aplicaciones de las técnicas Intracavidad en el campo de la espectroscopía de absorción de especies moleculares cabe destacar el trabajo de Belikova *et al.*⁶, que registraron el tercer sobretono de la tensión C-H a 1,06 μ m sobre una muestra de acetileno. También los trabajos de Stella *et al.*²⁶ y Antonov *et al.*⁴⁹, quienes estudiaron las absorciones en el visible correspondientes a altos sobretonos vibracionales y bandas de combinación del CH₄ y NH₃, moléculas de gran interés en astronomía por formar parte de la composición de la atmósfera de otros planetas. Sobre una muestra de metanol en fase gaseosa, Brink⁹⁰ observó líneas correspondientes al cuarto sobretono de la tensión O-H. Latz *et al.*⁸ y Atkinson *et al.*³¹, por su parte, registraron el espectro intracavidad del NO₂, molécula de gran interés en cinética. Bray *et al.*⁴⁵ emplearon detección fotoacústica para analizar por vez primera los sobretonos vibracionales de la tensión C-H debidos a las absorciones de 5, 6 y 7 cuantos vibracionales en una muestra de benceno en fase gaseosa, lo que les permitía evitar los ensanchamientos debidos a las interacciones moleculares típicos de las fases condensadas. También con detección fotoacústica, Smith *et al.*⁶⁴ lograron registrar algunas componentes rotacionales del cuarto sobretono de la especie HD. Finalmente, Konjevic *et al.*³² utilizaron técnicas de absorción intracavidad en la zona del IR para la detección cuantitativa de algunos insecticidas.

Existen también trabajos sobre moléculas de gases nobles, como el de Shannon y Eden¹¹⁰, quienes llevaron a cabo un estudio de la espectroscopía de absorción entre los estados de Rydberg electrónicamente excitados de la molécula de Ar_2 , formada mediante el bombardeo de un haz de electrones.

En fase condensada, Konjevic *et al.*¹² utilizaron las técnicas intracavidad con un láser de He-Ne monomodo para la detección de trazas de Co en forma de complejo quelato. Crescenzi *et al.*⁴⁶ también estudiaron las absorciones de un complejo de Co III en disolución acuosa, para lo cual diseñaron un ingenioso sistema en el que jugaban con las distintas polarizaciones existentes en dos cavidades acopladas que compartían el mismo medio activo. Horlick *et al.*¹³ registraron los espectros de sales de tierras raras en H_2O - $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, NdCl_3 y HoCl_3 - y en etanol - $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -, mientras que Spiker *et al.*¹⁴ hacían lo propio con sales de Ho y Pr. Por último, Ramsey *et al.*⁶¹ introdujeron una solución acuosa de CuSO_4 en un láser de Nd:YAG bombeado por otro láser de Nd:YAG doblado en frecuencia. Los autores deducen que el retardo que existe desde que se inicia la radiación de bombeo hasta que se construye el pulso láser depende linealmente de las pérdidas introducidas en la cavidad por el absorbedor, por lo que la medida de absorbancias se traduce en una simple medida de tiempos.

Shirk *et al.*⁵⁹ dispusieron un montaje experimental para realizar medidas cuantitativas sobre disoluciones acuosas. Dentro de la cavidad de un láser de colorante lineal montaron una célula de Pockels que introducía pérdidas variables en función del potencial al que se veía sometida. El método consistía en medir la intensidad del láser antes de introducir la muestra intracavidad. Seguidamente, ya con la célula dentro, ajustan el potencial de la célula de Pockels hasta conseguir la intensidad inicial. Puesto que la variación del potencial resulta ser proporcional a la absorbancia de la muestra, la medida de absorbancias se reduce en este caso a la medida de potenciales.

Harris y Mitchell⁶⁰ demostraron la aplicación de la Absorción Intracavidad a un caso práctico en química analítica. La alta sensibilidad de la técnica permite detectar hasta 0.5 ng/ml (sub-ppb) de Fe, presente como impureza en el SiCl_4 con el que se fabrican las guías de ondas. Este límite de detección estaba por debajo de cualquier otro sistema de análisis conocido. En un trabajo posterior⁶⁹, utilizan el mismo sistema para comparar dos métodos analíticos para purificación de reactivos por eliminación del Fe como impureza.

En cuanto a espectroscopía de especies atómicas, el sodio en estado vapor ha sido el más ampliamente estudiado^{8,9,15,37}. Cabe resaltar el trabajo de Maeda *et al.*³⁴, quienes pudieron detectar hasta 10^5 átomos de este elemento por cm^3 . Sensibilidades de este mismo orden han sido reportadas también por Burakov *et al.*⁸¹ en investigaciones sobre Al y Ca, lo que demuestra la facultad de aplicar de las técnicas de Absorción Intracavidad como sistema para la detección muy bajas densidades de partículas. Dentro del apartado de especies atómicas, es digno de mencionar el trabajo de

Harris *et al.*⁷² en el que se registraron por vez primera líneas correspondientes al espectro de absorción de las transiciones $1D \leftarrow {}^3P_2$ y ${}^1D \leftarrow {}^3P_1$ del átomo de oxígeno, generado dentro de la misma cavidad.

En 1.971, Thrash *et al.*³ introdujeron una llama de acetileno dentro de un láser de colorante bombeado por flash, consiguiendo incrementar la sensibilidad en dos órdenes de magnitud con respecto a las técnicas convencionales. Con este sistema estudiaron especies intermedias sobre la llama, detectando absorciones de átomos de Sr y, por vez primera, del ión Ba^+ . También identificaron absorciones correspondientes a las especies BaO, HCO y CuH.

Con la misma técnica, Latz y Green^{8,15} llegaron a detectar Na en concentración de 1 ppb mediante el estudio del doblete amarillo. Asimismo detectaron trazas de Sr y Ba como especies intermedias presentes en la llama de acetileno; registraron el espectro del Eu, tanto en su forma atómica como la especie iónica en una disolución de metanol, y observaron absorciones del Hg a partir de disoluciones aspiradas en la llama Intracavidad. Por otra parte, el estudio del átomo de Na en llama también fue el objetivo de los trabajos de Konjevic *et al.*⁹, Reilly *et al.*²⁴ y Zalewski *et al.*⁷⁵.

Harris *et al.*^{73,92} montaron una llama de acetileno y oxígeno sobre una plataforma deslizante X-Y dentro de la cavidad para estudiar la espectroscopía del radical C_2 . Con este sistema llevaron a cabo un estudio de la distribución espacial del C_2 sobre la llama.

Burakov *et al.*⁴³ demostraron la posibilidad de realizar espectroscopía de estados excitados elevados en plasmas mediante Absorción Intracavidad utilizando descargas de cátodo hueco que contenían Mo, Ni y Ca. Brink y Heider⁷⁴ publicaron sus investigaciones sobre descargas de helio, neon e hidrógeno, mientras que Miller *et al.*¹¹¹ identificaron el átomo de B y el radical BH_2 al someter a descargas de microondas un plasma de diborano, B_2H_6 .

Las técnicas Intracavidad se han aplicado también al estudio de cinéticas de reacción, con buenos resultados en el seguimiento de especies intermedias. Sin embargo, para que la técnica se pueda llegar a utilizar realmente como una herramienta rutinaria, sería preciso un mayor rigor en la obtención de medidas cuantitativas.

El primer trabajo en este campo fue publicado por Atkinson *et al.*⁷ quienes colocaron una célula de fotólisis con NH_3 en el interior de la cavidad de un láser de colorante. Al producir una descarga de flash sobre la célula, se genera el radical NH_2 como producto de reacción. En otro experimento llenaron la célula con formaldehído y acetaldehído; la fotólisis de ambos produce el radical HCO. El montaje estaba diseñado además para poder realizar un seguimiento temporal de la formación y destrucción de los radicales formados.

Un año después, Djeu¹⁶ estudió la distribución vibracional del radical CO resultante de la reacción de oxidación del CS, producida en un reactor instalado dentro de la cavidad de un láser de CO emitiendo en el IR.

Reilly *et al.*^{36,42} estudiaron la reacción de fotodisociación del formaldehído, cuya principal importancia estriba, además de por su presencia en el espacio interestelar, por sus aplicaciones en técnicas de separación isotópica por láser, así como por su papel en la química de la contaminación. Aunque las cinéticas de los productos moleculares de la reacción eran ya bien conocidas, no lo eran así las especies radicales tales como el HCO, en el que centraron su trabajo: diseñaron un sistema para fotodisociar el formaldehído mediante un pulso de radiación proveniente de un láser de colorante doblado en frecuencia con el cual obtuvieron información acerca de la distribución vibracional del HCO formado y sus procesos de relajación, a la vez que detectaron nuevas bandas de dicha especie.

Con un montaje similar, Gill *et al.*⁴⁷ estudiaron la misma cinética, midiendo la formación del HCO en función de la longitud de onda de la radiación de fotodisociación, y la evolución temporal de la concentración de este radical. Se trata de un ejemplo que ilustra, además, la aplicación de las técnicas Intracavidad a un caso que no se podría estudiar mediante técnicas LIF, ya que los productos en este caso no producen emisión alguna por decaimiento.

No sólo se pueden observar absorciones dentro de la cavidad, sino que también se han obtenido "ganancias" intracavidad. Para ello, Reilly *et al.*²⁴ construyeron un sistema en el cual se colocaban dos medios activos dentro del mismo resonador: un colorante y una varilla de rubí. Dando un destello de flash sobre la varilla de rubí unos 100 μ s antes del destello del flash del colorante, se consigue una inversión de población en los niveles del rubí (aunque insuficiente para lasear por sí solo). Como resultado, la emisión del láser de colorante se ancla a la frecuencia de emisión del láser de rubí. Lo mismo consiguieron reemplazando la varilla de rubí por el tubo de un láser de He-Ne sobre el que se producía una descarga previa, obteniendo entonces la emisión del colorante a las frecuencias del Ne. La técnica es muy buena para estudiar ganancias en nuevos sistemas láser potenciales. Al contrario que en absorción, estas técnicas aumentan el número de fotones en una frecuencia, pudiendo dar origen a efectos de saturación, lo que limita la sensibilidad cuando se aumenta mucho la potencia de bombeo.

Baev *et al.*⁶⁷ también observaron las ganancias intracavidad al estudiar las absorciones en una célula de I₂: Parte de la radiación de bombeo residual excitaba algunas moléculas de I₂ intracavidad, por lo que se generaba ganancia sobre algunas de las líneas de emisión, que podían coincidir dentro del perfil de emisión del láser. En este caso, la emisión del láser presentaba una estructura en la que se podían apreciar tales líneas.

Otra interesante aplicación de las técnicas Intracavidad es en el campo de la espectroscopía de absorción multifotónica, donde cuentan con tres claras ventajas frente a las técnicas convencionales:

- i) Debido al fenómeno de multipaso, las técnicas de absorción de dos fotones intracavidad son intrínsecamente "Doppler-Free", puesto que solamente los átomos o moléculas que se propaguen en dirección perpendicular al eje del resonador verán a los fotones que viajan en ambas direcciones con la misma frecuencia. Así se evita el principal inconveniente en las técnicas convencionales, en las que, para obtener espectros "Doppler-Free", había que colocar un espejo retroreflector para que la radiación atravesara la muestra en los dos sentidos, lo cual obligaba a realizar complicados diseños con el fin de evitar las inestabilidades que la radiación reflejada introducía en la cavidad.
- ii) Las técnicas intracavidad permiten aprovechar al máximo la potencia intracavidad, que puede ser uno o dos órdenes de magnitud superior a la potencia de salida. Incluso se pueden colocar fácilmente lentes o espejos de distancia focal corta para enfocar el haz sobre el punto donde se va a producir la absorción. De esta forma se incrementa la probabilidad de que se produzca el proceso de absorción multifotónica, cuya sección eficaz es de por sí bastante pequeña.
- iii) Como consecuencia de la ventaja citada anteriormente, y al tratarse de técnicas ultrasensibles, se pueden emplear células a menor presión, con lo que disminuye el riesgo de reacción de la muestra con la célula, a la vez que se evita el ensanchamiento por presión. También es posible la utilización de haces de átomos dentro de la cavidad.

Por el contrario, las desventajas más importantes que se presentan al trabajar con la muestra dentro de la cavidad son:

- i) La introducción de ventanas y otras superficies intracavidad, aun colocadas al ángulo de Brewster con el fin de minimizar pérdidas, disminuye la potencia de salida del haz. Esta desventaja queda compensada por la ventaja comentada en ii)
- ii) El aumento de la longitud de la cavidad para albergar la célula dificulta la operación monomodo del láser, por lo que se pueden producir variaciones en la frecuencia de emisión del láser (salto de modos).

La primera referencia a un estudio de absorción de dos fotones fue presentada por Chen *et al.*³³ utilizando un láser de colorante continuo en el que introdujeron la célula intracavidad con naftaleno en fase gaseosa. Registrando la fluorescencia a 90° pudieron obtener el espectro de absorción de dos fotones sub-Doppler. En un trabajo posterior⁴⁰ el mismo grupo de investigadores estudió la absorción

intracavidad de tres fotones sobre una muestra de I_2 , llegando a alcanzar niveles vibracionales altos del nivel superior D (transición $D-X$). La determinación de las constantes espectroscópicas de este nivel es de fundamental interés para proporcionar información para la construcción de un eventual sistema láser de I_2 en el ultravioleta.

Kowalski *et al.*³⁹ produjeron un haz de átomos intracavidad para el estudio espectroscópico de algunos estados del átomo de Litio, obteniendo datos sobre la estructura hiperfina del nivel $4S$ y de la estructura fina del nivel $3D$, así como los desplazamientos isotópicos de las transiciones $2S-4S$ y $2S-3D$ para las especies isotópicas 6Li y 7Li . La detección se realizaba en este caso a partir del estudio de la fluorescencia emitida por los átomos de Li desde los estados superiores tras la absorción.

Baev *et al.*¹⁰⁹ desarrollaron un original sistema para estudiar la transición $3S-5S$ del sodio mediante la absorción de dos fotones. La radiación emitida en un estrecho intervalo de frecuencias por un láser de excímero de $XeCl$ es dividida en dos fracciones. La primera se utiliza para bombear un láser de colorante operando en banda ancha, en cuyo interior se aloja la célula de Na . La segunda fracción se utiliza como láser de prueba, iluminando directamente la célula intracavidad. Esta radiación puede proporcionar el primero de los dos fotones necesarios en la excitación, mientras que el segundo debe provenir de la emisión del láser de colorante en cuyo perfil aparecen las absorciones del sodio. La variación de la frecuencia y de la polarización del láser de prueba proporciona información acerca de los procesos de excitación.

Las técnicas Intracavidad se han utilizado también con éxito para la exaltación de los efectos Raman lineal y no lineal. Este es el caso del trabajo publicado en 1.974 por Werncke *et al.*¹¹ en el que se introducía la muestra dentro de la cavidad de un láser de colorante de banda ancha a la vez que se iluminaba ésta con un haz de radiación monocromática, consiguiendo mejorar en dos órdenes de magnitud la detectabilidad de las líneas del espectro Raman Inverso (IRS) del tolueno con respecto a los sistemas convencionales que montan la célula fuera de la cavidad.

Silvera y Tommasini²⁹ introdujeron un haz molecular de CO_2 en el interior de la cavidad de un láser con la cavidad expandida. Una lente de distancia focal corta enfocaba el haz intracavidad sobre el punto de cruce de éste con el haz molecular. De esta manera aprovechaban al máximo la potencia intracavidad para registrar el espectro Raman lineal de la molécula de CO_2 .

Bajo determinadas condiciones, la radiación incidente puede provocar procesos de absorción o dispersión no lineales sobre la muestra, los cuales a su vez pueden dar lugar a variaciones en el índice de refracción que provoquen una alteración en la polarización de la radiación incidente. Este es el fundamento de la espectroscopía de Polarización que, cuando se realiza dentro de la cavidad, es mucho más fácilmente detectable, tal y como demostraron Radolff y Ritze^{51,58} y Mak *et al.*⁸²

Por último, se han llevado a cabo estudios de espectroscopía de Doble y Triple Resonancia Intracavidad, en las regiones de IR, Microondas (mw) y Radiofrecuencia (rf). Este es el caso de los trabajos publicados por Dangoise *et al.*^{41,55} (IR-rf); Arimondo *et al.*⁸³ y Oka⁸⁴ (IR-mw); y Ioli *et al.*⁹¹ (IR-mw-rf). Estos métodos se han denominado también métodos a dos o tres colores, dado que utilizan una segunda fuente de radiación para modificar las poblaciones de los niveles que intervienen en la emisión del láser, haciendo variar la potencia emitida por éste.

Ante tal variedad de sistemas experimentales descritos para la investigación de los fenómenos Intracavidad, podría decirse que su principal característica es la diversidad. Se han utilizado distintos modelos de láseres, emitiendo tanto en el visible como en el IR, operando en onda continua y pulsados; se han probado resonadores con dos, tres y hasta cuatro espejos y, por supuesto, los más variados sistemas de detección. Aunque entre éstos, los más extendidos en los primeros trabajos fueron el espectrógrafo o monocromador con registro en placa fotográfica o en osciloscopio, se pueden volver a mencionar los trabajos de Shirk *et al.*⁵⁹ determinando absorbancias a partir de medidas de potenciales, el de Ramsey *et al.*⁶¹ a partir de medidas de tiempos, el de Zalewski *et al.*⁷⁵ mediante la detección del efecto optogalvánico, o el de Hänsch *et al.*⁵ midiendo la fluorescencia de una célula extracavidad, también utilizado por Kowalski³⁹, Harris^{44,66}, Datta²³ y Hohimer⁴⁸, entre otros.

Otros sistemas presentados utilizaban una célula de detección fotoacústica intracavidad para detectar la radiación del láser modulado a frecuencias de audio, ya sea por sí sola^{26,64} o utilizándola en combinación con un amplificador sensible a la fase (Lock-in)^{45,88} un monocromador con una matriz de diodos¹³ o un conjunto de un espectrógrafo con un *vidicon* y un analizador óptico multicanal (OMA)^{30,31,47,54,90,97}.

Quizás debido a la variedad de sistemas, y la dificultad que ello implica para controlar todos los parámetros experimentales que puedan afectar al proceso, no existe un acuerdo unánime a la hora de elaborar un modelo universal que represente correctamente el efecto intracavidad. Los numerosos trabajos que se han hecho eco de ello a lo largo de estas dos décadas, tanto desde el punto de vista teórico como del experimental, han conseguido importantes progresos pero aún quedan algunos aspectos sin resolver.

Fundamentos de la Espectroscopía de Absorción Intracavidad Láser por Transformada de Fourier

La principal innovación que aporta el presente trabajo estriba en la puesta a punto de un nuevo espectrómetro en el que se combina un sistema láser para espectroscopía de Absorción Intracavidad, con un interferómetro por Transformada de Fourier en el que se lleva a cabo el análisis espectral de la emisión láser. Este método de análisis permite eliminar los efectos etalón, principal inconveniente de las técnicas de Absorción Intracavidad, y muchas veces el principal factor limitante de la misma.

En el presente capítulo, por tanto, se presentan los fundamentos de ambas técnicas. En primer término se describe la espectroscopía de Absorción Intracavidad, haciendo referencia a las ventajas que presentan con respecto a las técnicas de absorción convencionales, con especial atención a la mayor sensibilidad. Seguidamente se exponen los factores que originan esta gran sensibilidad, los cuales se encuentran íntimamente relacionados con los mecanismos de generación de la radiación láser, y se presentan los modelos teóricos que, englobados en dos grandes corrientes, tratan de explicar lo que se ha denominado el efecto intracavidad. Por último, también se comentan las principales desventajas y limitaciones que presenta esta técnica espectroscópica.

En segundo lugar, se expone incluye una breve revisión de la espectroscopía por Transformada de Fourier, haciendo especial hincapié en las particularidades que presenta esta técnica en la región del visible, fundamentalmente de cara a la espectroscopía ICLAS. Se incluye también una referencia a las ventajas que se derivan de la utilización en nuestro trabajo de un sistema de análisis espectral de la radiación de este tipo, tanto las que son comunes a todas las técnicas por Transformada de Fourier, como aquellas que resultan específicas para la Absorción Intracavidad.

2.1. LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION INTRACAVIDAD LASER.

En las técnicas de espectroscopía de absorción convencionales, la muestra a estudiar se irradia con una fuente de radiación externa, que idealmente emite en un amplio intervalo de frecuencias. Como es bien sabido, las absorciones que se originan producen una alteración en la distribución espectral de la radiación que se manifiesta en forma de disminución de la intensidad a determinadas frecuencias, que son características de la muestra. De la relación entre los perfiles espectrales de la radiación incidente y la de salida, se obtiene el espectro de absorción de la muestra.

La espectroscopía de Absorción Intracavidad Láser, denominada abreviadamente ICLAS (de las iniciales de su nombre en inglés, "Intra Cavity Laser Absorption Spectroscopy"), por el contrario, se caracteriza porque la célula que contiene el absorbedor se introduce dentro de la cavidad de un láser que se utiliza como fuente de radiación. Como consecuencia de ello, se produce una alteración en el perfil de ganancia del láser, introduciendo pérdidas selectivas sobre las frecuencias a las que la muestra absorbe. Esto afecta a los procesos de generación de la radiación láser, originando una modificación en el perfil de emisión donde, al igual que en las técnicas convencionales, queda grabada la información sobre la estructura de niveles de energía de la muestra.

Una de las características de la emisión láser es su monocromaticidad por lo que, al utilizar una fuente de radiación de este tipo, el espectro de absorción de la muestra que se obtiene queda reducido a un estrecho intervalo de frecuencias. Fuera del perfil de emisión del láser no se obtiene información alguna, por lo que sólo se podrían detectar aquellas muestras que presentaran absorciones dentro de este intervalo. El desarrollo de los láseres de colorante sintonizables amplió el campo de aplicaciones de las técnicas ICLAS, permitiendo la detección de absorciones muy débiles en un amplio rango espectral, y abriendo las puertas al estudio de nuevas moléculas.

A pesar de la gran diversidad de sistemas experimentales descritos en la bibliografía para Espectroscopía de Absorción Intracavidad, característica de una técnica relativamente reciente, se puede establecer una primera clasificación en dos grandes grupos, atendiendo a la anchura espectral relativa de la emisión láser con respecto a la anchura de las absorciones a estudiar:

- **Sistemas de Banda Estrecha:** A este grupo pertenecen aquellos sistemas en los que el perfil de emisión del láser es más estrecho que las absorciones a detectar, bien porque el láser sea muy monocromático (emisión 'monomodo'), o bien porque se trate de curvas de absorción muy anchas (por ejemplo muestras en disolución acuosa).

- **Sistemas de Banda Ancha:** En este grupo se engloban aquellos sistemas en los cuales la anchura espectral del láser es mayor que la de las absorciones a detectar. Comprende la gran mayoría de los sistemas presentados, en los que típicamente la radiación de salida del láser puede tener una anchura entre 10 y 40 cm^{-1} , mientras que el ancho de banda de las absorciones en muestras gaseosas suele ser menor que 0,5 cm^{-1} .

En el primer grupo de técnicas la muestra introduce pérdidas que afectan por igual a todo el perfil de emisión del láser. Por consiguiente, para medir las absorciones basta con detectar las variaciones en la intensidad de salida del láser en función de su longitud de onda, que se hace barrer (si el láser es sintonizable) a lo largo de toda la curva de absorción. Esto apunta la principal ventaja de este tipo de sistemas: puesto que solo se efectúan medidas globales de intensidad, no es necesario el uso de elementos dispersivos para analizar el perfil de emisión de láser. La resolución viene determinada por la anchura de la emisión láser. Por contra, como veremos más adelante, la sensibilidad en este tipo de técnicas es menor.

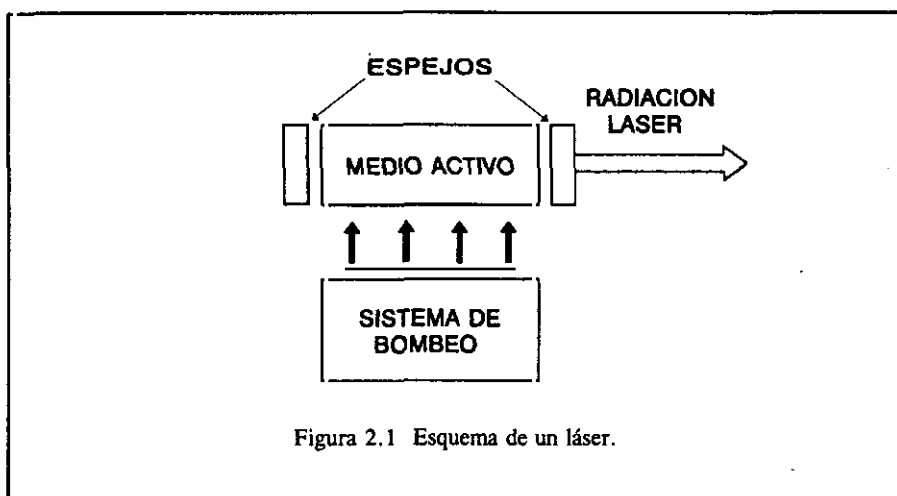
En las técnicas de banda ancha, entre las cuales se englobaría el sistema experimental que se presenta en este trabajo, las pérdidas que origina la muestra intracavidad afectan solamente a una pequeña parte del perfil de emisión del láser por lo que, para reproducir todo el espectro de absorción, es necesario llevar a cabo un análisis espectral de la emisión. La resolución máxima vendrá limitada por el sistema de detección empleado. La mayoría de los sistemas descritos en la bibliografía, como ya se ha dicho, utilizan técnicas dispersivas convencionales. En este trabajo se ha utilizado por primera vez un interferómetro por Transformada de Fourier para analizar la emisión del láser.

Con algunos de estos montajes se ha demostrado⁸⁷ la posibilidad de detectar absorciones menores que 10^{-10} cm^{-1} sobre un recorrido de 10 a 50 cm, es decir, una sensibilidad del orden de 10^6 veces mayor que con las técnicas convencionales. Esto ha llevado a clasificar las técnicas ICLAS dentro del grupo de las denominadas Técnicas Ultrasensibles.

Para comprender las razones de esta enorme magnificación de la absorción, es necesario una introducción en los mecanismos de generación de la radiación láser. En el próximo apartado se describen estos mecanismos y cómo se ven afectados por la muestra intracavidad. La descripción se desarrolla sobre un sistema de banda ancha, aunque los razonamientos serían totalmente paralelos para sistemas de banda estrecha.

2.1.1. Mecanismos de generación de la radiación láser.

Un láser es una fuente de radiación electromagnética basada en el fenómeno de emisión estimulada de la radiación por parte de la materia. Consta esquemáticamente de los tres elementos que se muestran en la figura 2.1: un resonador, un medio activo y un sistema de bombeo de energía.



El medio activo constituye el núcleo del láser. Cuando recibe la energía que le proporciona el sistema de bombeo, sus átomos o moléculas se excitan pasando a niveles de energía superiores. Los procesos de relajación para volver al estado fundamental se llevan a cabo mediante la emisión de radiación electromagnética espontánea. Bajo condiciones de bombeo suficientemente intensas se puede llegar a producir una inversión de población entre un par de niveles de energía de la molécula, es decir, que el nivel de energía superior llegue a estar más poblado que el nivel inferior (a veces éste no coincide con el estado fundamental). Si esto llega a producirse, un fotón que sea emitido por la molécula en su proceso de relajación puede estimular en su camino la emisión de más fotones, idénticos a él, por parte de los demás átomos o moléculas del medio activo que también se encuentren excitados, originando una reacción en cadena de producción de fotones. Esto no es más que una descripción simplificada de la teoría enunciada por Einstein sobre el fenómeno de la emisión estimulada.

El resonador más sencillo está formado por dos espejos enfrentados entre sí que reflejan los fotones hacia su interior, forzándolos a atravesar varias veces el medio activo, y estimulando así la emisión de un número mucho mayor de fotones, todos ellos con idénticas propiedades. Uno de los espejos posee una reflectividad menor del 100% y por tanto permite que parte de los fotones formados abandonen el resonador en lo que constituye el haz de radiación láser.

Se han desarrollado además otros tipos de resonadores en los que se combinan dos o más espejos, que pueden ser planos o esféricos, cóncavos o convexos, dispuestos en diferentes geometrías. Aunque la mayoría de ellos cumple la condición de estabilidad óptica, a saber, que el haz de radiación intracavidad se superponga consigo mismo después de cada paso, también se utilizan resonadores inestables, en los cuales la radiación atraviesa sólo unas pocas veces (típicamente 2-3 veces) el medio activo. El tipo de resonador adecuado está en función del medio activo que se utilice, y de él dependen en gran medida las propiedades de monocromaticidad, direccionalidad y coherencia de la radiación láser.

Al ser reflejadas por los espejos del resonador, las ondas electromagnéticas en su camino de vuelta interfieren consigo mismas o con otras ondas emitidas por el medio activo, pudiendo llegar a autodestruirse. Como consecuencia de ello, solamente aquellas longitudes de onda que interfieran constructivamente consigo mismas serán soportadas por el resonador. Dicho de otro modo, el resonador actúa como selector de las frecuencias que emite el medio activo, permitiendo que oscilen solamente aquellas que cumplan la condición de interferencia constructiva: que la longitud del resonador sea un múltiplo entero de semilongitudes de onda,

$$L = m (\lambda/2) = \frac{m}{2\nu} \quad (m=1,2,\dots) \quad [2.1]$$

Estas frecuencias reciben el nombre de modos longitudinales del resonador. Su principal característica es que todos ellos se encuentran equiespaciados en frecuencias, es decir, que la separación entre dos modos consecutivos,

$$\left. \begin{array}{l} \nu_m = \frac{m}{2L} \\ \nu_{m+1} = \frac{m+1}{2L} \end{array} \right\} \rightarrow \nu_{m+1} - \nu_m = \frac{1}{2L} \quad [2.2]$$

es una cantidad constante que depende solamente de la longitud del resonador, L . Cuanto mayor sea ésta, los modos estarán más próximos entre sí. Para un láser con un resonador de 50 cm de largo, el espaciado entre modos es $\Delta\nu=0,01 \text{ cm}^{-1}$ (300 MHz).

Los modos longitudinales presentan un perfil de tipo lorentziano cuya anchura media, despreciando cualquier fuente de pérdidas distinta de la reflectividad R del espejo de salida, viene dada por la expresión:

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi L} \frac{1-R}{\sqrt{R}} \quad [2.3]$$

Este concepto es interesante puesto que supone el límite último para la resolución de las técnicas de espectroscopía láser. En la práctica este valor es algo mayor debido a la contribución de otros factores de pérdidas tales como la difracción, absorción o dispersión (*scattering*).

Si se examina la radiación emitida por el láser en un plano transversal a su eje, se observa que la intensidad no está uniformemente distribuida dentro del haz de radiación láser. En efecto, se pueden encontrar zonas claramente diferenciadas en las que la irradiancia es máxima, y zonas en las que la irradiancia es mínima o nula. Esta distribución espacial de la intensidad corresponde a los diferentes modos transversales de la radiación láser, o simplemente TEM (del inglés "Transverse Electromagnetic Modes"). Su denominación hace referencia al número de zonas de irradiancia nula (planos nodales) que existen a lo largo de las dos direcciones x e y , perpendiculares a la dirección de propagación, z : TEM _{xy} . En el modo principal, TEM₀₀, no existe ningún plano nodal y la máxima intensidad corresponde al eje del láser, y disminuye gradualmente al alejarse de éste, siguiendo un perfil gaussiano.

Las moléculas excitadas del medio activo tienden a relajarse mediante la emisión de radiación en forma de fluorescencia. Cuanto mayor sea la capacidad del medio activo para emitir este tipo de radiación, mayor será la producción de fotones por emisión estimulada. Este concepto se denomina Ganancia y para cada medio activo, varía en función de la frecuencia. La curva de ganancia está íntimamente relacionada con la curva de fluorescencia del medio.

Por otra parte, el resonador es una cavidad abierta, lo que da lugar a que se produzcan Pérdidas: parte de radiación electromagnética que escapa del resonador sin dar lugar a la producción de emisión estimulada. Son fuente de pérdidas, por ejemplo, el tamaño finito de los espejos del resonador, que origina fenómenos de difracción en los mismos. Además, los procesos de *scattering* sobre la superficie de los espejos, provocado por pequeñas partículas de polvo depositadas, o por las imperfecciones microscópicas de los propios espejos. Otra fuente de pérdidas la constituye el propio espejo de salida, que posee una reflectividad menor del 100% para permitir el paso a su través del haz de radiación láser. También se pueden producir reflexiones del haz intracavidad cuando éste atraviesa una superficie de separación de dos medios con distintos índices de refracción, lo que ocurre siempre que el medio activo no llena por completo el resonador. O simplemente la dispersión producida por efecto de las partículas de polvo en suspensión en el aire, o en el medio que llena el espacio intracavidad. Finalmente, incluso ligeros desalineamientos de los espejos del resonador producen también pérdidas de radiación en el resonador.

Los conceptos de ganancia y pérdidas son fundamentales para la generación de la radiación láser (más adelante se verá que también lo son en los procesos de Absorción Intracavidad). La emisión láser se produce cuando la ganancia que posee el medio activo supera las pérdidas del resonador. Cuanto mayor sea la ganancia respecto a las pérdidas, el número de fotones emitidos por emisión estimulada será mayor, y por tanto el láser será más intenso. Si por el contrario, las pérdidas son superiores a la ganancia, los fotones emitidos por las moléculas de medio activo se pierden en los procesos de reflexión, difracción, etc. comentados, y no son capaces de provocar la emisión estimulada, por lo que no se produce emisión láser. En el caso de que la ganancia del medio sea igual que las pérdidas del resonador, se dice que el láser está operando en un régimen de Umbral de oscilación.

En la figura 2.2.a) se representa la curva de ganancia de un láser cualquiera. La anchura media de la curva depende del medio activo utilizado, siendo para un láser de colorante del orden de 2.000 cm^{-1} . También se han representado mediante líneas verticales los modos longitudinales que cumplen la condición de resonancia. Finalmente, la línea horizontal representa el nivel de umbral, o valor mínimo que puede tener la ganancia para que se produzca la emisión láser. El nivel de umbral se ha supuesto constante dentro del intervalo de frecuencias considerado, aunque realmente las pérdidas del resonador varían con la frecuencia (tanto los fenómenos de difracción como los de *scattering* aumentan con la frecuencia de la radiación).

La emisión de este hipotético láser se muestra en la figura 2.2.b), en la cual se pueden ver solamente 5 modos oscilantes.

Cuando se introducen elementos intracavidad que generan mayores pérdidas solamente a determinadas frecuencias, se puede conseguir la emisión del láser en un único modo. La emisión en monomodo es especialmente monocromática.

La propia emisión del láser está causando una disminución de la inversión de población en las moléculas del medio activo. Por contra, mientras el sistema de bombeo siga proporcionando energía al medio activo, las moléculas continuarán excitándose a niveles superiores para producir la emisión láser. El sistema alcanza finalmente un equilibrio en el que la velocidad de excitación de las moléculas es la misma que la de relajación, produciéndose una potencia de salida constante. Se dice entonces que la ganancia se ha saturado, con un valor que iguala las pérdidas.

En este punto cabe distinguir dos tipos de láseres por su diferente comportamiento frente a la saturación:

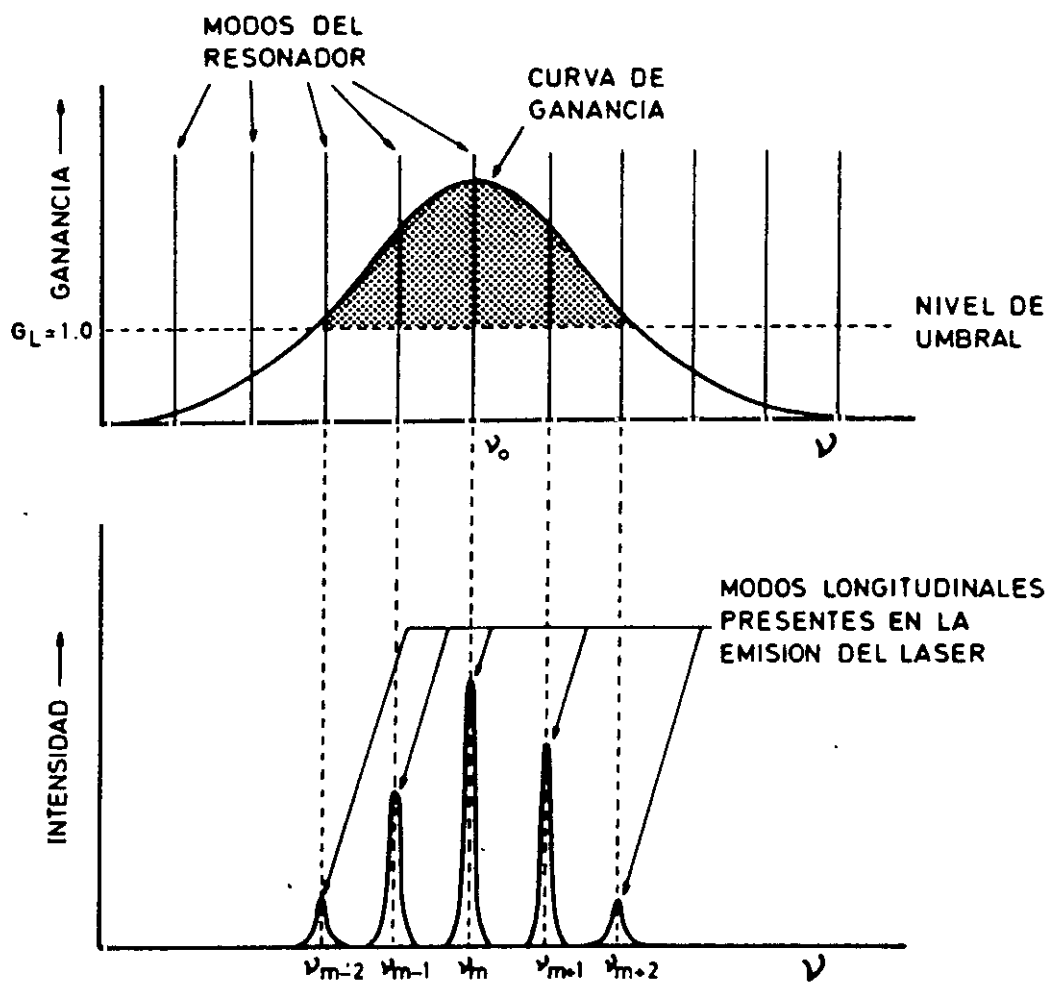


Figura 2.2. Curva de ganancia, modos longitudinales y espectro de emisión de un láser.

En primer lugar, los láseres que poseen un perfil de ganancia ensanchado homogéneamente. Son aquellos láseres en los cuales la radiación de fluorescencia emitida por todos los átomos o moléculas del medio activo presenta siempre el mismo ensanchamiento y la misma frecuencia central. De esta manera, la curva de ganancia tiene también la misma forma de línea que las emisiones individuales (véase figura 2.3). Este es siempre el caso de los medios activos que presentan un ensanchamiento colisional, o por efecto de la presión. En este tipo de láseres, todos los modos longitudinales son capaces de extraer la energía de todos y cada uno de los átomos o moléculas que componen el medio activo. Al producirse la emisión estimulada, todos los centros activos participan por igual, disminuyendo la inversión de población en todos ellos. Cuando se alcanza la ganancia de saturación,

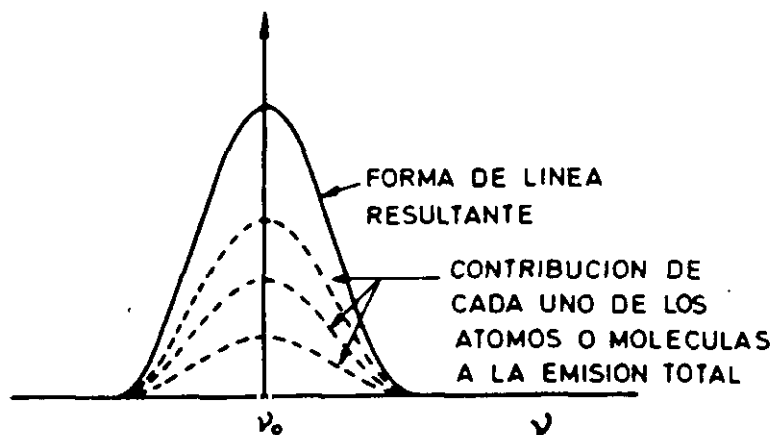


Figura 2.3. Perfil de emisión de un láser con ensanchamiento homogéneo.

el perfil de ganancia completo disminuye hasta alcanzar el umbral. En este instante sólo uno de los modos sería capaz de oscilar: aquél cuya frecuencia coincida con el máximo de la curva de ganancia. En la práctica, el funcionamiento del láser en monomodo no es tan sencillo y requiere unas condiciones especiales, por lo que en la emisión real del láser se observarán varios modos oscilantes.

El otro grupo de láseres lo constituyen aquellos que presentan un perfil de ganancia con ensanchamiento inhomogéneo. Es el caso de los láseres en los que el medio activo lo constituye un gas a baja presión, en el que las líneas del espectro de fluorescencia presentan un ensanchamiento por efecto Doppler. Los átomos o moléculas que componen el medio activo emiten a frecuencias ligeramente distintas, cuyo valor está en función de sus velocidades y de sus direcciones instantáneas. La curva de ganancia resultante es la envolvente de las emisiones producidas por cada uno de los centros activos individuales (figura 2.4). Por tanto, en este tipo de láseres, los diferentes modos longitudinales no pueden tomar la energía de cualquier centro activo, sino sólo de aquellos que emitan a la frecuencia del modo correspondiente. Al producirse la emisión estimulada, sólo se disminuye la inversión de población de aquellos centros activos que emitan a esas frecuencias. En el régimen de saturación, la ganancia de esos centros adquiere el valor umbral. El resto de los centros activos no participan en la producción de emisión estimulada mientras no se modifique su dirección o su velocidad, y sólo pueden ceder su energía mediante emisión espontánea.

Resulta evidente que la eficiencia es mayor en el primer grupo de láseres puesto que en ellos se aprovecha la energía bombeada sobre todos los centros activos, mientras que en los láseres con perfil

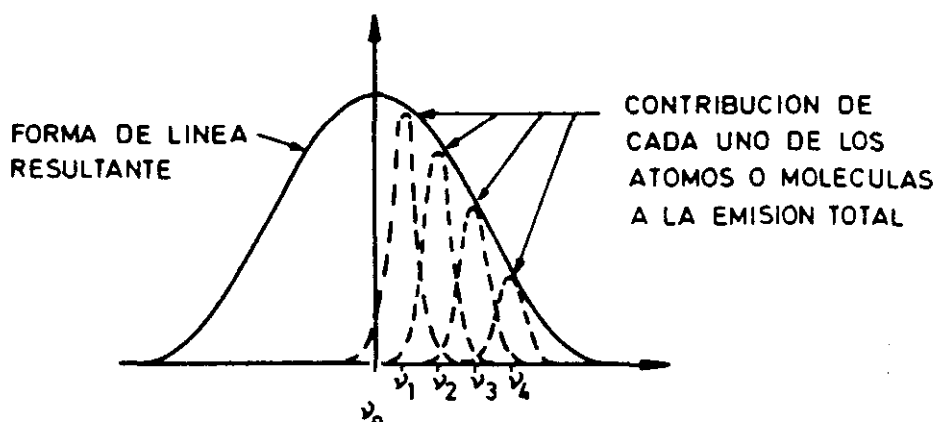


Figura 2.4. Perfil de emisión de un láser con ensanchamiento inhomogéneo.

de ganancia con ensanchamiento inhomogéneo, gran parte de la energía bombeada no puede ser aprovechada para producir emisión.

Todo lo expuesto hasta aquí sobre los mecanismos de generación de la radiación láser es válido tanto para láseres continuos como pulsados. La única diferencia estriba en que en éstos, el mecanismo de bombeo de energía cesa después de un cierto tiempo, por lo que la emisión estimulada llega a agotar la inversión de población y la emisión láser se extingue.

2.1.2. El efecto Intracavidad.

Al introducir una muestra dentro de la cavidad de un láser para realizar un experimento de Absorción Intracavidad, se introducen pérdidas adicionales dentro del resonador sobre las frecuencias correspondientes a las absorciones de la muestra. Como consecuencia de ello, aumenta el nivel del umbral para esas frecuencias, disminuyendo la diferencia entre la ganancia y las pérdidas, y provocando una caída de la intensidad del láser a esas frecuencias. El efecto se muestra en la figura 2.5.

Si las pérdidas que introduce la muestra llegan a superar la ganancia, bien porque aquéllas sean muy grandes, o porque ésta sea muy baja debido a un deficiente bombeo de energía al medio activo, la emisión del láser a esas frecuencias se llegaría a extinguir. Este fenómeno se conoce en inglés como *quenching*.

La gran sensibilidad observada en las técnicas Intracavidad se atribuye principalmente a tres factores⁸⁹.

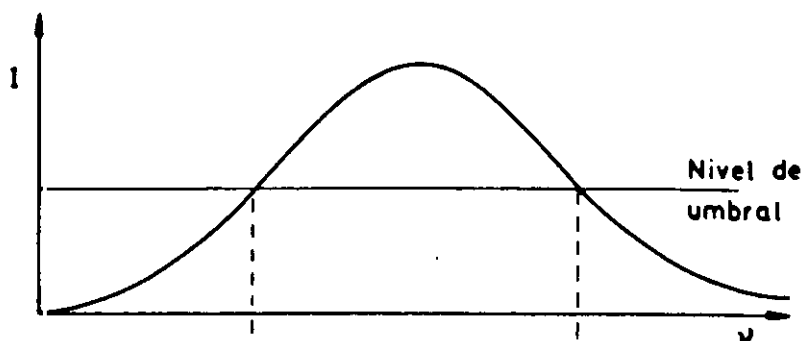
El primero de ellos se conoce como Efecto Multipaso y se debe a las múltiples reflexiones que experimentan los fotones en los espejos antes de poder escapar del resonador, por lo que éste se comporta como una célula multipaso consiguiendo un aumento de la longitud efectiva de la muestra. Se puede evaluar la magnitud de este efecto considerando la expresión para el tiempo de vida medio de los fotones dentro de la cavidad

$$t = \frac{L}{(1-R)c} \quad [2.4]$$

según la cual, para un láser con un resonador de longitud $L=30$ cm y un espejo de salida de reflectividad $R=90\%$, siendo c la velocidad de la luz, se obtiene un valor de $t=10$ ns. En este tiempo los fotones atraviesan 10 veces la muestra por término medio, por lo que se consigue aumentar la sensibilidad en un orden de magnitud.

El segundo factor es el denominado Efecto Umbral y está relacionado con la propia naturaleza de la emisión láser. Para que se produzca ésta, la ganancia que proporciona el medio activo debe superar a las pérdidas totales del resonador. Las pérdidas adicionales introducidas por la muestra intracavidad, por pequeñas que sean, pueden hacer que la ganancia quede por debajo del nivel de umbral, provocando un efecto dramático sobre el perfil de emisión del láser, que puede incluso llegar a extinguirse completamente a esas frecuencias. Obviamente, el efecto es más notable cuando el láser opera en condiciones próximas al umbral de oscilación.

a) Curva de ganancia del láser



b) Espectro de absorción de la muestra (Pérdidas)



c) Emisión de salida del láser

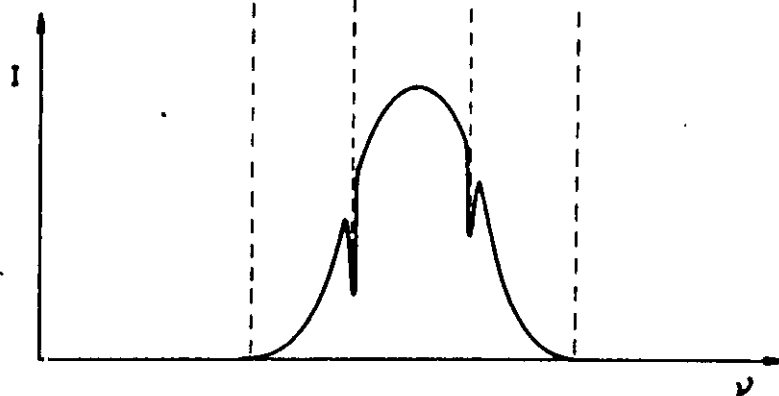


Figura 2.5. Efecto de las absorciones intracavidad sobre el perfil de emisión del láser.

Finalmente, el tercer factor responsable de la magnificación observada en los procesos intracavidad es el que se denomina Efecto de Competición de Modos y es aplicable solamente en láseres con perfil de ganancia ensanchado homogéneamente. Como se vio en el apartado anterior, en este tipo de láseres todos los modos del resonador pueden extraer la ganancia de todos los centro activos. De hecho, todos los modos compiten por esos centros hasta alcanzar una situación de equilibrio. Cuanto mayor

es la ganancia de un modo, mayor es su facilidad para extraer la energía del medio y tanto mayor es su intensidad. Al introducir pérdidas a una determinada frecuencia por efecto de la muestra intracavidad, los modos que corresponden a las frecuencias de absorción encuentran mayores dificultades para extraer la ganancia de los centros activos, disminuyendo su intensidad. Inmediatamente, los modos mas próximos dan cuenta de la ganancia que ha quedado disponible, produciéndose un aumento de su intensidad, con lo que se acentúan aún más las absorciones sobre el perfil del láser. También se puede producir el efecto contrario: si en un láser se aumenta la ganancia a una determinada frecuencia, o bien se disminuyen de alguna manera las pérdidas, los modos correspondientes a esa frecuencia aumentan cada vez mas su participación en esa ganancia a expensas de los modos mas próximos. El resultado es un aumento espectacular de la intensidad del láser a esa frecuencia. Este es el principio de los sistemas propuestos para amplificación láser.

Es evidente que, para poder explotar el efecto de competición de modos, las absorciones deben provocar pérdidas selectivas sobre ciertas frecuencias dentro del perfil de emisión del láser, lo cual se consigue sólomente con las técnicas de banda ancha. Es por ello que este tipo de técnicas presenta una mayor sensibilidad que las de banda estrecha, en las que todo el perfil del láser se encuentra sometido al mismo nivel de pérdidas.

2.1.3. Modelos Teóricos.

La gran ventaja de la Absorción Intracavidad es, como ya se ha comentado, su extraordinaria sensibilidad. Cualquier modelo teórico que pretenda explicar el efecto Intracavidad deberá, ante todo, explicar los mecanismos que producen tal magnificación. Sin embargo, son muchos los parámetros que afectan a la sensibilidad, y la dificultad de controlar todos ellos, junto con la gran variedad de sistemas experimentales que existen, conducen a una falta de acuerdo a la hora de dar una interpretación satisfactoria.

Las teorías aparecidas en la bibliografía sobre Absorción Intracavidad han ido evolucionando enmarcadas en dos grandes grupos:

A) Modelos de Estado Estacionario.

Estos modelos comienzan haciendo una hipótesis para justificar la emisión multimodo en un láser con perfil de ganancia con ensanchamiento homogéneo, con el fin de poder dar cuenta de la contribución del efecto de competición de modos en la sensibilidad.

Un modo longitudinal es una onda estacionaria soportada por el resonador. Como es bien sabido, estas ondas poseen una serie de puntos (nodos) en los cuales la amplitud del campo eléctrico siempre es nula y, por tanto, no pueden extraer la energía disponible en los centros de ganancia situados en esos puntos. Esta energía queda intacta y puede ser aprovechada por algún otro modo. Por tanto, cada modo adquiere la ganancia preferentemente de aquellos centros situados en puntos donde la onda estacionaria presente un máximo (antinodo). Además, si la energía de estos centros llegara a agotarse, el modo puede autoextinguirse, dando lugar al fenómeno denominado "quemado de agujeros espaciales" (en inglés, Spatial Hole Burning). Desde el punto de vista de los modelos de Estado Estacionario estas inhomogeneidades espaciales son las principales responsables de la coexistencia de modos en la emisión de un láser con perfil de ganancia homogéneo.

Con esta suposición, plantean un sistema de ecuaciones diferenciales para estudiar la evolución temporal de la población de moléculas del medio activo en el nivel superior láser, así como las poblaciones, en número de fotones, de cada uno de los modos oscilantes.

La idea básica en este tipo de modelos consiste en suponer que, transcurrido un cierto tiempo desde el comienzo de la emisión del láser, éste alcanza un régimen estacionario en el cual todos los parámetros que determinan la sensibilidad, y en consecuencia también ella misma, permanecen

invariables en el tiempo. Esto les permite resolver el sistema de ecuaciones diferenciales bajo la aproximación del estado estacionario.

Hänsch *et al.*⁵, habiendo supuesto además que el nivel inferior láser se despuebla muy rápidamente (lo cual es cierto en láseres de colorante), y que el medio activo llena por completo la cavidad, obtuvieron para la sensibilidad

$$\xi = \eta \cdot j \frac{\alpha/\eta}{\alpha - \eta} \quad [2.5]$$

donde α y η son una medida de la ganancia y las pérdidas del resonador respectivamente, y j es el número de modos oscilantes. Este resultado predice bien el comportamiento observado por numerosos autores⁴⁴, y por este mismo trabajo, según el cual la sensibilidad aumenta drásticamente al disminuir la potencia de bombeo y acercarse al umbral de oscilación del láser. Sin embargo, en las proximidades de dicho umbral, $\alpha \simeq \eta$, con lo cual tendríamos una fuente de magnificación infinita. Para evitar esta singularidad hay que tener en cuenta que aunque se llegase a extinguir completamente la emisión estimulada en uno de los modos del resonador, la mínima cantidad de energía presente en él vendría dada por la emisión espontánea del medio activo a esa frecuencia. La otra predicción importante del modelo de Hänsch es que la sensibilidad debe aumentar proporcionalmente con el número de modos oscilantes.

Brunner y Paul^{10,38} en un modelo más elaborado, introducen un parámetro ν que les permite incluir el efecto de competición entre modos. La idea es que los modos toman la energía de dos clases de centros activos. Unos pertenecen a un depósito común que abastece a todos los modos. Pero además, cada modo tendría un depósito de centros activos particular, del cual sólo él es capaz de extraer energía. Este parámetro viene a medir la relación entre las poblaciones de ambos depósitos: si predomina la población del depósito común, los modos deben competir para obtener la ganancia. Si por el contrario son los depósitos individuales los más poblados, cada modo tendría su existencia asegurada. De modo alternativo se puede decir que el parámetro ν permite establecer el esquema de un medio de ganancia con ensanchamiento parcialmente inhomogéneo.

Todos estos razonamientos se incluyen en el planteamiento de las ecuaciones diferenciales que, resueltas también bajo la aproximación del estado estacionario, conducen a expresiones más complejas para la magnificación. En la figura 2.6 se ha representado el comportamiento de ésta para distintos valores del número de modos, M . En este caso no se observa un aumento desmesurado de la sensibilidad en las proximidades del umbral y sí una disminución en algunos casos. Lejos del umbral, cuando la intensidad de bombeo es elevada y hay ganancia suficiente, la sensibilidad se mantiene prácticamente constante.

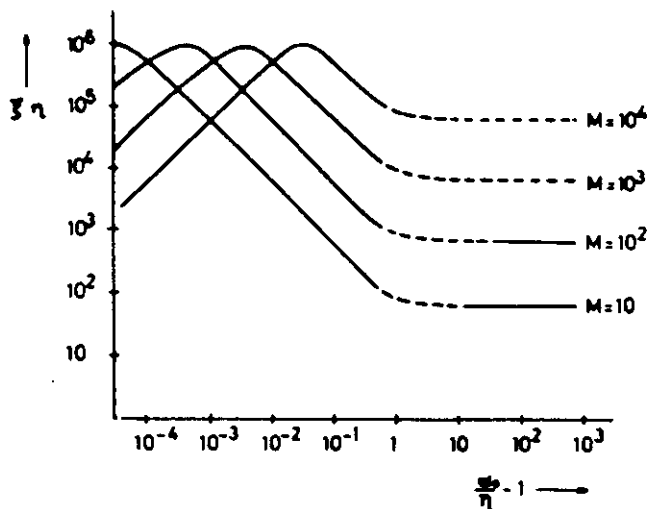


Figura 2.6. Dependencia del factor de magnificación ξ con las condiciones de bombeo para distinto número de modos oscilantes, M . (Tomado de Brunner y Paul¹⁸).

Resultados análogos se obtienen con el modelo propuesto por Thoma^{22,28} semejante a éste pero en el que además se incluye el efecto de la relajación espacial.

Algunos trabajos han criticado la validez de los modelos del estado estacionario. Harris y Weiner⁶⁶ por ejemplo, han medido las sensibilidades para distintas longitudes del resonador, no apreciando variación alguna. Tampoco se han detectado variaciones en el presente trabajo, como se detallará posteriormente en el capítulo de resultados. Este comportamiento viene a poner de manifiesto que la sensibilidad no depende del número de modos oscilantes, puesto que éste aumenta proporcionalmente al aumentar la longitud del resonador, contradiciendo tanto la ecuación de Hänsch como el modelo de Brunner y Paul.

B) Modelos de Sistemas Dinámicos.

El punto de partida de estos modelos es una suposición totalmente contraria a la de los anteriores: el láser nunca alcanza un estado de equilibrio sino que se trata más bien de un sistema dinámico en el que los modos constantemente nacen y se extinguen al cabo de un cierto tiempo por efecto de las inestabilidades mecánicas del resonador, o por cualquier otra clase de perturbación ejercida. Con ella se justificaría al mismo tiempo la emisión en multimodo de un láser con perfil de ganancia homogéneo.

Los modelos de sistemas dinámicos contemplan el láser como un mero dispositivo multipaso, por lo que no pueden dar cuenta del aumento de sensibilidad de la técnica al reducir la potencia de bombeo y acercarse al umbral de oscilación⁶⁶. Al contrario, predicen una disminución sustancial de la magnificación cerca del umbral, dado que en estas condiciones la emisión de radiación estimulada decrece en gran medida, mientras que la radiación espontánea se mantiene constante. Para resolver esta dificultad, Mironenko *et al.*³⁷ atribuyeron la disminución de la sensibilidad observada experimentalmente al aumentar la potencia de bombeo a la aparición de fenómenos de saturación de las absorciones, si bien no existe una confirmación clara de esta hipótesis.

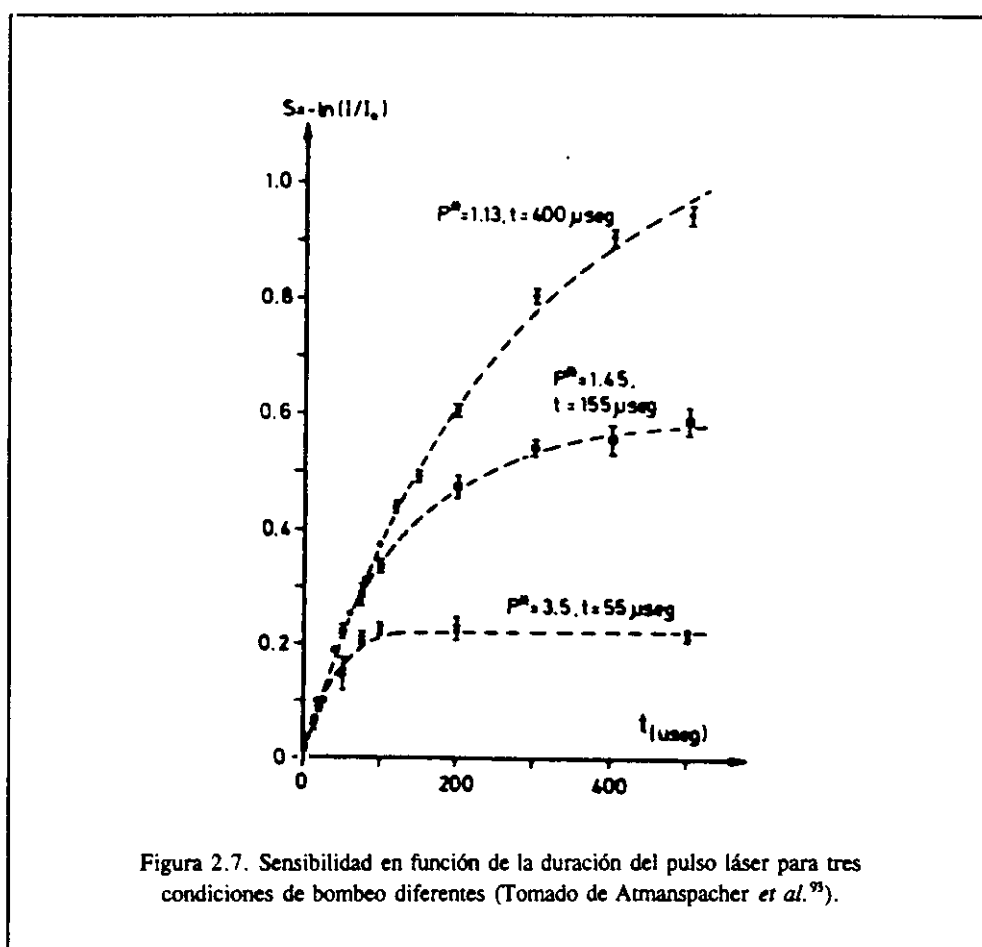
Los modelos de Keller *et al.*⁴, Belikova *et al.*⁶ y Baev *et al.*¹⁷ predecían un aumento de la sensibilidad de la técnica al incrementar la duración de los pulsos del láser. Baev *et al.*³⁵ obtuvieron un resultado fundamental al deducir una Ley de Lambert-Beer modificada para Absorción Intracavidad, considerando en lugar del recorrido de absorción de la muestra clásico, una longitud efectiva de la misma que tiene en cuenta la distancia recorrida por los fotones dentro de la cavidad en el tiempo que dura el pulso láser, denominado tiempo de generación t_g :

$$I(t) = I_0 e^{-\kappa c t_g (l/L)} \quad [2.6]$$

donde l es la longitud de la muestra normalizada con respecto a la longitud del resonador, L . En un sistema continuo, el tiempo a considerar es la vida media de los modos longitudinales antes de extinguirse por efecto de las inestabilidades del láser, motivo éste por el cual teóricamente su sensibilidad debe ser mayor que la de los sistemas pulsados. Más adelante, en el capítulo 5, se verá cómo diversos autores han comprobado experimentalmente esta dependencia temporal, poniendo de manifiesto la gran importancia que el parámetro t_g tiene en espectroscopía ICLAS; el presente trabajo constituye una prueba más de ello.

A modo de ejemplo se pueden citar los trabajos de Atmanspacher *et al.*^{93,99,100,105}, quienes utilizaron un láser de colorante modulado para estudiar el efecto de las inestabilidades mecánicas en el láser. Los pulsos eran suficientemente cortos para no permitir que los modos agotaran su "vida natural" hasta extinguirse por causa de las perturbaciones. Variando la duración del pulso láser comprobaron que la sensibilidad aumentaba al aumentar la duración de los pulsos, como muestra la figura 2.7 para tres condiciones de bombeo diferentes, en concordancia con el modelo propuesto.

La explicación de este comportamiento hay que buscarla de nuevo en el fenómeno de competición de modos. Imaginemos otra vez la ganancia como fuente de energía (fuente de vida) de todos los modos, que tendrán que luchar entre sí por conseguirla. Si la duración de los pulsos es suficientemente larga, los modos con mayores probabilidades de victoria son los de menores pérdidas, los mejor preparados. Por el contrario, si los pulsos son cortos, no hay apenas tiempo para la lucha



y cada modo será capaz de extraer parte de esa energía. Dicho de otro modo, al aumentar la duración de los pulsos (tiempo de vida de los modos) se favorece la acción del efecto de competición de modos, aumentando la sensibilidad. Cuando la duración de los pulsos es mucho mayor (del orden de cientos de microsegundos), entran en juego las fluctuaciones del láser, que serán entonces las encargadas de limitar la vida de los modos. La sensibilidad se hace entonces prácticamente constante.

Los dos modelos aparecidos sobre Absorción Intracavidad han sido capaces de predecir comportamientos de la sensibilidad frente a algunos parámetros, e incluso han llegado a reproducir el orden de magnitud de la magnificación. Sin embargo, hasta el momento no se ha dado ninguna interpretación cuantitativa completamente satisfactoria. No se puede establecer claramente si los modelos del estado estacionario son los adecuados, o si por el contrario son los sistemas dinámicos los más acertados. Más bien parece que tenga que darse una situación de compromiso intermedia. Entre tanto, el camino sigue abierto ...

2.1.4. Principales inconvenientes de las técnicas Intracavidad.

Frente a las ventajas ya comentadas con respecto a las técnicas convencionales, la espectroscopía de Absorción Intracavidad presenta tres inconvenientes principales:

- i) Aparición de efectos etalón o interferencias parásitas.
- ii) Dificultad para establecer una línea base sobre las absorciones.
- iii) Deformación de los perfiles de línea de las absorciones.

A continuación se exponen más detalladamente cada uno de ellos.

A) Efectos Etalón.

Un etalón es un elemento formado por un par de caras planas y paralelas entre sí, ambas semitransparentes a la radiación electromagnética. Un ejemplo sencillo podría ser una placa de vidrio de caras paralelas, aunque prácticamente cualquier par de superficies planas y paralelas que separen dos medios de distinto índice de refracción se comporta como un etalón.

Cuando un haz de radiación atraviesa este elemento, se producen múltiples reflexiones internas en las dos caras que forman el etalón, como se muestra en la figura 2.8. Los múltiples haces emergentes interfieren entre sí debido a la diferencia de caminos ópticos recorridos por cada uno de ellos, cuyo valor depende del ángulo de incidencia α y de la separación entre las dos superficies, d .

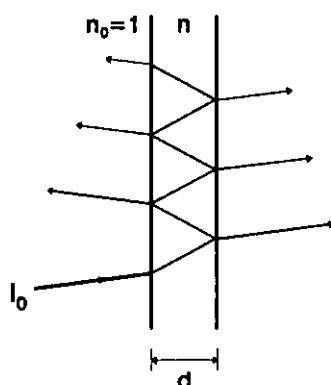
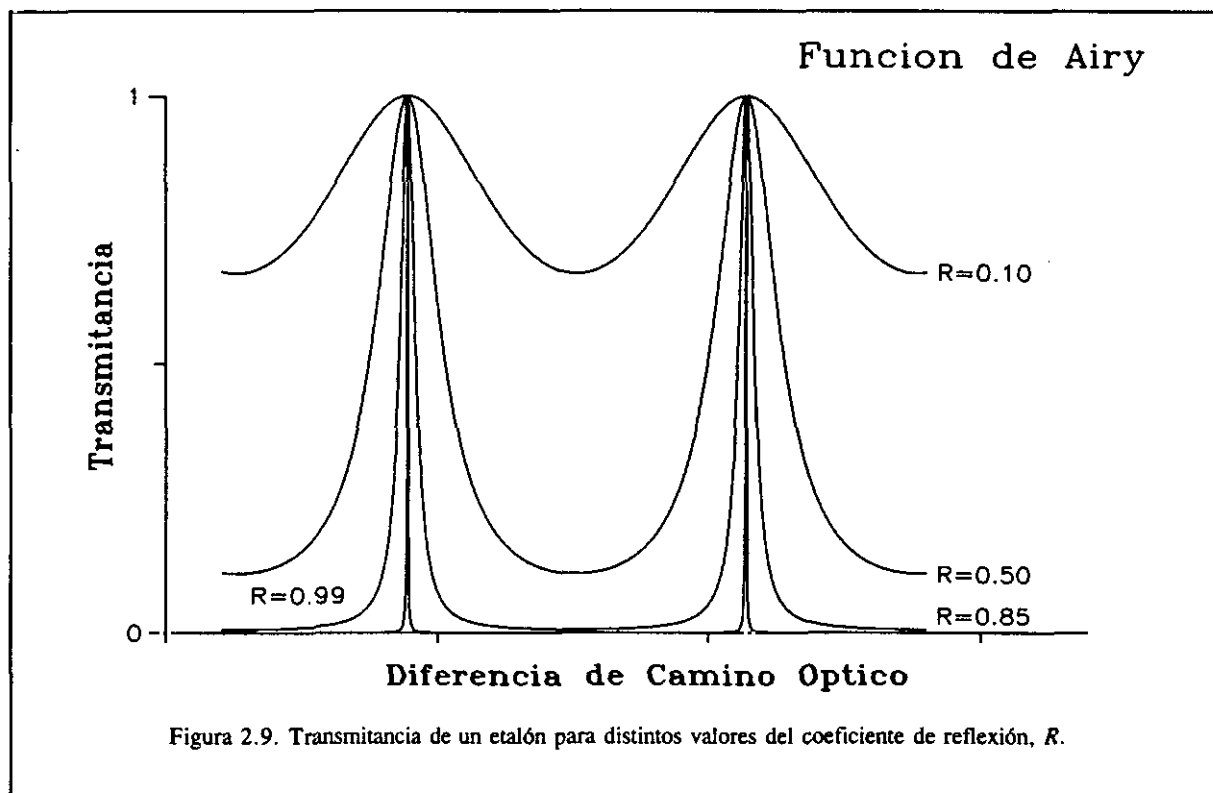


Figura 2.8. Reflexiones en las caras internas de dos superficies semitransparentes. Las interferencias entre los haces emergentes dan lugar a los Efectos Etalón.



Este fenómeno es bien conocido y su tratamiento se puede encontrar en cualquier libro de Óptica (véase por ejemplo la referencia 162). El desarrollo conduce a las conocidas fórmulas de Airy, que expresan la intensidad de las radiaciones transmitida y reflejada en función de la diferencia de camino óptico. La expresión para la transmitancia, particularizada para el caso en el que la radiación incide normalmente a las superficies ($\alpha=0$), resulta:

$$I_T = I_0 \frac{(1-R)^2}{(1-R)^2 + 4R \operatorname{sen}^2(2\pi \Delta s/\lambda)} \quad [2.7]$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación de longitud de onda λ que incide sobre el etalón, y R es el coeficiente de reflexión de la superficie para dicha longitud de onda.

La expresión anterior, denominada función de Airy, se ha representado en la figura 2.9 para distintos valores del coeficiente de reflexión. En ella se puede observar cómo la transmitancia del etalón es una función periódica con la diferencia de camino óptico. Y puesto que ésta depende tanto de la longitud de onda como del espesor del etalón, podemos establecer las siguientes interpretaciones:

- i) Al hacer incidir un haz de radiación policromática sobre un etalón con un cierto espesor, la radiación transmitida por éste presenta una modulación de la intensidad en función de la frecuencia. El rango de frecuencias $\Delta\nu$ que existe entre dos máximos consecutivos se denomina rango espectral libre del interferómetro, y para el caso de incidencia normal sobre el etalón viene dado por la expresión:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nd} \quad [2.8]$$

siendo n el índice de refracción entre las dos caras del etalón.

Igualmente, se denomina *Finesse* del interferómetro, F^* , a la relación que existe entre el rango espectral libre y la anchura de los máximos de transmisividad. Se puede deducir fácilmente que

$$F^* = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad [2.9]$$

- ii) Si se utiliza una fuente de radiación muy monocromática, como puede ser la emitida por un láser monomodo, la transmitancia del etalón empleado varía periódicamente con el espesor del etalón que se utiliza.

En el primer caso, si el espesor del etalón es suficientemente pequeño, la modulación puede tener una frecuencia tal que se pueda observar incluso sobre el perfil de un láser emitiendo en banda ancha. Por ejemplo, una lámina de vidrio ($n=1,5$) de 2 mm de espesor produce una modulación cuyos máximos o mínimos están separados 50 GHz, es decir $1,7 \text{ cm}^{-1}$, por lo que la modulación sería perfectamente visible sobre el perfil de un láser que tenga una anchura de 10 cm^{-1} .

Cuando el etalón se encuentra en el interior de la cavidad de un láser, la amplitud de la modulación observada fuera de la cavidad se amplifica de igual forma que lo hacen las absorciones. Como consecuencia de ello, el perfil de emisión del láser aparece acompañado de una modulación que, si no se toman las debidas precauciones, puede ser tan intensa que llegue a enmascarar total o parcialmente las posibles absorciones que pudieran aparecer en el espectro. Estos efectos han sido observados y comentados en multitud de ocasiones^{30,31,78,79}. Resulta paradójico que el mismo efecto que dio origen al descubrimiento de la técnica en el trabajo de Pakhomicheva, constituya posteriormente uno de sus mayores inconvenientes y, en muchos casos, el factor experimental limitante de la sensibilidad.

En la práctica, como se ha visto anteriormente, cualquier par de superficies paralelas intracavidad puede realmente constituir un etalón, y por tanto puede dar lugar a fenómenos de interferencia de este tipo. También puede actuar como un etalón el recubrimiento de los propios espejos que conforman el resonador. Incluso aunque no existieran caras paralelas intracavidad, el *scattering* emitido por una sola superficie en la dirección del eje del resonador, intensificado por la presencia de polvo o suciedad en la misma, es suficiente para provocar la aparición de estos efectos⁸⁷ puesto que, aunque se trata de procesos muy débiles (5 ó 6 órdenes de magnitud menos intensos), se ven sometidos a la magnificación de los fenómenos intracavidad.

La primera regla para evitar estos efectos, o al menos minimizarlos, consiste en reducir al máximo el número de superficies intracavidad que puedan originarlos. Sin embargo, existen algunos elementos que resultan imprescindibles como son los espejos del resonador, las ventanas de la célula que contiene la muestra, los elementos de sintonía de los láseres sintonizables o las interfases del propio medio de ganancia.

Se han propuesto también diversos métodos para tratar de eliminar los efectos etalón causados por la presencia de caras paralelas. El más sencillo consiste en colocar todos los elementos intracavidad al ángulo de Brewster con respecto al eje del resonador. En esta disposición, teóricamente la radiación incidente con polarización vertical no experimenta reflexión alguna, lo cual supone dos ventajas importantes: reducir los efectos etalón y disminuir las pérdidas globales por reflexiones en los elementos intracavidad.

Otra práctica muy común, que también proporciona buenos resultados, es utilizar siempre que sea posible elementos intracavidad en forma de cuña, evitando en lo posible la disposición de caras paralelas. Para ello las ventanas de la célula se cortan de tal forma que sus caras formen un cierto ángulo entre sí (típicamente entre 4 y 10°). En los espejos del resonador, el recubrimiento de material dieléctrico se deposita sobre un sustrato cortado también en forma de cuña.

Para el caso de la célula intracavidad también se ha propuesto la utilización de ventanas muy gruesas con el fin de disminuir el rango espectral libre del etalón, es decir, la diferencia entre los máximos de la modulación, de manera que quede por debajo de la resolución del espectrómetro⁸⁶. Sin embargo, cuando se trabaja a resolución moderadamente alta, como pueden ser 0,05 cm⁻¹, sería necesario utilizar ventanas con un espesor efectivo de $nd=10$ cm. Esto significa que para el caso en que se empleasen ventanas de cuarzo o vidrio ($n=1,5$), incluso aunque se colocasen al ángulo de Brewster para aumentar el recorrido interno, haría falta un espesor del orden de 3 cm para hacer invisibles los efectos etalón.

Para disminuir los efectos etalón producidos por fenómenos de *scattering*, es importante mantener siempre perfectamente limpias las superficies ópticas intracavidad. Mironenko y Yudson⁷⁸, en un intento por reducirlos aún más, estudiaron teóricamente la influencia de la posición espacial de los centros de ganancia y de pérdidas dentro de la cavidad sobre el perfil de emisión de un láser de ondas estacionarias. De este estudio los autores dedujeron que, en este tipo de láseres, los efectos etalón debidos a fenómenos de *scattering* deben originar una modulación fuertemente dependiente de la posición de las superficies que los originan, dado que los procesos de absorción o *scattering* son proporcionales al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico.

Esta hipótesis fue comprobada experimentalmente por Antonov *et al.*⁷⁹ quienes sugirieron que las interferencias se pueden eliminar ajustando las distancias entre los elementos intracavidad. Sin embargo, en la práctica, el elevado número de superficies que existen dentro de la cavidad, y la precisión con la que habría que situarlas, hace que la aplicación de este método sea inviable. Otra posibilidad, como demuestran en su trabajo, es la de modular las posiciones de dichos elementos, o bien las distancias entre ellos, para lo cual se pueden montar sobre un vibrador electromagnético o sobre materiales piezoeléctricos sometidos a una tensión alterna. Posteriormente, Kachanov *et al.*⁸⁷ demostraron que se puede aumentar el límite de sensibilidad de la técnica utilizando un láser de colorante en anillo operando en modo de ondas viajeras para eliminar los efectos etalón debidos a procesos de *scattering*.

Pese a todas estas precauciones, es frecuente que el perfil de emisión del láser aparezca con una modulación que puede ser el resultado de la composición de varios efectos etalón de distintas frecuencias, y que dificulta en gran medida la observación de las absorciones.

El presente trabajo introduce un nuevo método para reducir aún más las consecuencias de los efectos etalón. La utilización de un interferómetro por Transformada de Fourier como sistema de detección, permite realizar un filtrado de las interferencias en el espacio de Fourier mediante el truncamiento de una o varias pequeñas regiones del interferograma, antes de calcular el espectro en el espacio de frecuencias. Este procedimiento, que será descrito con más detalle en los próximos capítulos, no afecta significativamente a la relación S/N del espectro y, sin embargo, conduce a buenos resultados para la identificación de absorciones ocultas tras la modulación del perfil del láser.

Es importante destacar la analogía entre los efectos etalón y las absorciones intracavidad puesto que ambos afectan por igual a los procesos de generación del láser. Aquellos modos del resonador para cuyas frecuencias se producen interferencias destructivas ven condicionada su capacidad para extraer la ganancia del medio de la misma manera que los modos que coinciden con las frecuencias de absorciones de la muestra. Por consiguiente, los efectos etalón compiten siempre de modo directo con las absorciones que se pretenden amplificar, motivo por el cual llegan a ser tan perjudiciales.

De la exposición anterior se deduce también una confirmación de la teoría según la cual los procesos de Absorción Intracavidad producen efectivamente una redistribución de la energía dentro del láser. Puesto que los etalones no absorben energía, es evidente que la alteración que provocan sobre el perfil del láser se debe solamente a las pérdidas que genera su presencia dentro de la cavidad. Del mismo modo, los procesos ICLAS sobre muestras reales no deben ser vistos como simples procesos de absorción⁶⁶ sino que, por analogía con los etalones, las absorciones aparentes que se muestran sobre el perfil del láser son debidas a las pérdidas que éstas inducen, más que a una absorción real de radiación por parte de la muestra. El caso es más claro cuando la muestra introduce unas pérdidas tales que den lugar a extinción total de los modos del láser, en cuyo caso, al no haber energía disponible, no se puede producir absorción alguna.

B) Medidas Cuantitativas. Definición de la Línea Base.

El segundo aspecto que se debe considerar como factor limitante de la técnica es la dificultad de establecer una línea base sobre la cual se puedan medir las absorciones. Aunque el establecimiento de la línea base resulta siempre un problema importante en todo tipo de espectroscopías, en el caso de la espectroscopía ICLAS con técnicas de banda ancha aparece un inconveniente adicional, debido a la deformación que sufre el perfil del láser al introducir la muestra dentro de la cavidad. Esto se traduce en la práctica en un inconveniente para llevar a cabo medidas cuantitativas.

En las técnicas convencionales de absorción extracavidad, la medida cuantitativa de las absorciones está gobernada por la conocida ley de Lambert-Beer, según la cual, al hacer incidir un haz de radiación de intensidad $I_0(\nu)$, sobre una muestra de longitud L , concentración c , y cuyo coeficiente de absorción es α , la intensidad de la radiación de salida resulta:

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)cL} \quad [2.10]$$

A veces también se denomina coeficiente de absorción de la muestra al producto

$$\kappa(\nu) = \alpha(\nu) c \quad [2.11]$$

Si la longitud de la muestra se expresa en cm, entonces $\kappa(\nu)$ se mide en unidades de cm^{-1} .

Otra magnitud relacionada es la absorbancia de la muestra, que viene dada por:

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \log_e(\alpha c L) \quad [2.12]$$

Para poder realizar medidas cuantitativas de la absorción de la muestra es preciso establecer una línea base sobre las absorciones, con el fin de determinar la intensidad $I_0(\nu)$ para cada frecuencia del espectro. En experimentos fuera de la cavidad, la línea base queda perfectamente definida realizando un "blanco", consistente en medir la intensidad de la radiación transmitida por la célula en las mismas condiciones, pero en ausencia de absorbedor.

En espectroscopía ICLAS se ha definido una ley de Lambert-Beer modificada para cuantificar las absorciones, en la que se considera una longitud efectiva, L_{ef} , que tenga en cuenta la magnificación de las absorciones en este tipo de técnicas:

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)cL_d} \quad [2.13]$$

Aunque en un principio se estableció una fuerte controversia entre distintos autores sobre si la Absorción Intracavidad presentaba o no el comportamiento predicho por esta ley, hoy en día parece admitido que bajo ciertas condiciones (bajas presiones de gas y potencia de bombeo moderada), la ley se cumple¹⁰⁴.

En las técnicas intracavidad de banda estrecha, la determinación cuantitativa de las absorciones se lleva a cabo también mediante medidas de la intensidad del láser con la muestra y sin ella. En este caso, la técnica resulta especialmente apropiada para la determinación de coeficientes de absorción en muestras líquidas o disoluciones.

Por el contrario, en las técnicas de banda ancha, la definición de la línea base no es en absoluto trivial, ya que al introducir la muestra en la cavidad, por efecto de competición de modos, se produce una redistribución de la ganancia que modifica el perfil de emisión. Los modos cuyas frecuencias coinciden con las absorciones de la muestra, disminuyen su intensidad. La energía que éstos dejan libre en el medio es aprovechada por el resto de los modos del resonador, incluso los que se encuentran más alejados de las absorciones, que ven incrementada su intensidad. Incluso puede suceder que determinados modos situados en los extremos del perfil de ganancia, que eran incapaces de lasear porque no disponían de suficiente ganancia, después de introducir la muestra en la cavidad puedan extraer del medio activo la energía necesaria para superar el nivel de umbral y comenzar a emitir radiación estimulada. Por otra parte, al introducir la muestra en la cavidad se produce una variación del índice de refracción del medio que llena el resonador, lo cual suele originar una variación de la longitud de onda de emisión del láser, si bien esto se puede corregir fácilmente cuando se utilizan láseres sintonizables. Por último, además de los ya comentados, existe un factor adicional que contribuye a modificar el perfil del láser. Se trata de una alteración que sufre el perfil en las proximidades de las líneas de absorción, un fenómeno observado experimentalmente en este tipo de espectroscopías que se tratará más detalladamente en el próximo apartado.

Como consecuencia de la acción de todos estos factores, el perfil del láser puede quedar sustancialmente modificado, con respecto a lo que constituirían las simples absorciones de la muestra. Por este motivo, el cociente entre el espectro del láser con la muestra intracavidad y un "blanco" (espectro del láser sin muestra), truncado al intervalo de frecuencias definido por la anchura del láser para evitar la división entre dos intensidades nulas, proporcionaría el espectro de absorción de la muestra distorsionado por todos los procesos comentados. Por tanto, el efecto de competición de modos, principal responsable de la magnificación observada en las técnicas ICLAS de banda ancha, resulta ser también un factor limitante a la hora de realizar medidas cuantitativas de intensidades en este tipo de sistemas.

De la exposición anterior se desprende la dificultad experimental de establecer una línea base que permita cuantificar las absorciones. Es por ello que en el presente trabajo se ha optado por realizar las medidas cuantitativas a base de trazar manualmente una "línea base" sobre las absorciones, haciendo un suavizado sobre el perfil del láser. Este método no deja de ser subjetivo por estar sujeto a errores de apreciación, pero proporciona resultados tan fiables como los que se obtendrían mediante la realización de experimentos en blanco. De hecho, no se ha descrito en la bibliografía ningún otro método que elimine los errores comentados y proporcione mejores resultados.

Para obtener el espectro de absorción de una muestra en un amplio intervalo de frecuencias se utilizan láseres sintonizables que permitan barrer la longitud de onda de la emisión, y se van registrando uno a uno todo los espectros individuales hasta cubrir toda la región que se desea estudiar (en ocasiones se deben obtener varias decenas de registros para cubrir un amplio intervalo del espectro). Ahora bien, puesto que no se puede definir una línea base para medir las absorciones de la muestra en cada uno de los espectros individuales, tampoco es posible establecer una línea base común (un origen para las absorciones) para encadenarlos con el fin de obtener un solo espectro global. Esta circunstancia supone un serio condicionante a la hora de presentar los espectros. Es por ello que en la presente memoria se mostrarán solamente, a modo de ilustración, algunos de los registros individuales obtenidos en las diferentes muestras estudiadas.

A pesar de la dificultad inicial para la medida cuantitativa de las absorciones, las técnicas que utilizan láseres pulsados o quasi-continuos han desarrollado un método basado en las teorías que consideran un láser como un sistema dinámico, mediante el cual es posible realizar medidas cuantitativas precisas de las absorciones. En los siguiente capítulos se presentará el método que ha sido desarrollado en el presente trabajo.

C) Deformación de las líneas de absorción.

Existe un tercer inconveniente relativo a la espectroscopía de Absorción Intracavidad que está estrechamente relacionado con el anterior. Se trata de una deformación observada experimentalmente en las absorciones que van impresas sobre el perfil de emisión del láser, que aparece incluso en muestras que presentan perfiles simples de tipo Voigt en espectros obtenidos con técnicas convencionales. Numerosos autores, a los que cabe añadir además el presente trabajo, han detectado esta anomalía en sus trabajos sobre sistemas láseres continuos^{30,37,53,66}; en sistemas pulsados o quasi-continuos es menos frecuente: Chenevier *et al.*⁸⁵, por ejemplo, afirman obtener perfiles de línea perfectamente simétricos.

Esta deformación se manifiesta en el espectro mediante la aparición de perfiles de línea asimétricos con respecto al punto de máxima absorción, presentando sistemáticamente una subida de la intensidad del láser mucho más pronunciada en la parte correspondiente a mayores frecuencias (véase por ejemplo la figura 6.2. En ocasiones, este acusado crecimiento, independiente de la naturaleza de la muestra, es tal que la intensidad del láser llega incluso a rebasar la intensidad que se obtiene en ausencia de absorciones. Por tanto, al efectuar el cociente entre el espectro y un hipotético blanco, el resultado sugeriría la existencia de regiones con absorciones negativas en las proximidades del pico de absorción y siempre a frecuencias mayores que éste, lo cual carece de sentido físico. Lo que realmente sucede es que, por algún motivo, al existir una absorción, esos modos del láser se ven más favorecidos en los procesos de redistribución de energía, lo que se traduce en un aumento de su intensidad.

La asimetría de línea, por tanto, acentúa las dificultades a la hora de trazar la línea base sobre el espectro, lo cual supone, al igual que en el punto anterior, una dificultad añadida a la hora de realizar medidas cuantitativas.

El origen de esta asimetría en el perfil de las absorciones es aún fuente de discrepancias. Mironenko y Pack³⁷, por ejemplo, la atribuyeron a la aparición de lentes ópticas en las alas de las líneas de absorción debidas a fenómenos de saturación de las absorciones por un haz gaussiano. Le Floch *et al.*⁶³ y Khanin *et al.*⁵⁶, por el contrario, la atribuyeron a fenómenos de difracción resonante no lineales. El aumento de intensidad hacia el azul es debido, según ellos, a una menor difracción del haz en esta zona (el análisis del perfil de la radiación difractada muestra de hecho una asimetría invertida con respecto a la del perfil de absorción). Para Brink *et al.*^{53,54,71} la asimetría observada no es intrínseca de las técnicas ICLAS, sino que aparece bajo determinadas circunstancias, como puede ser en el caso de un incorrecto alineamiento del láser.

Algunos años más tarde, Hill *et al.*⁹⁶ analizaron la influencia que determinados parámetros experimentales ejercían sobre la forma de línea de las absorciones, con el fin de determinar unas condiciones óptimas de trabajo en las que se pudieran obtener perfiles simétricos. Así, por ejemplo, encontraron que al aumentar la presión de la muestra (O_2 atmosférico), es decir, la magnitud de la absorción, las líneas se hacían cada vez más asimétricas. Por otra parte, al introducir un gas de relleno (Kr), las absorciones también se veían modificadas, si bien debido a la dificultad de cuantificar el grado de asimetría no se pudo concluir que ésta se viera realmente afectada. Los otros dos factores estudiados fueron el coeficiente de absorción y la longitud de la cavidad. La influencia del primero se puede observar comparando las formas de línea de las transiciones (2-0) y (3-0) del sistema atmosférico del oxígeno. Mientras que las primeras, más intensas, mostraban una clara asimetría, la banda (3-0) presentaba absorciones simétricas. Por último, los cambios más sustanciales en la forma de banda se obtenían al aumentar la longitud de la cavidad. Estas observaciones les llevaron a postular una relación directa entre asimetría de banda e inestabilidad, motivo por el cual resulta fundamental conseguir la máxima estabilidad en el láser.

Schröder *et al.*¹⁰¹ en un estudio más exhaustivo, establecieron que la asimetría de banda es debida no solo a las pérdidas por difracción, sino también a fenómenos de dispersión por parte de la propia muestra. Según esta hipótesis, la misma muestra puede presentar formas de línea diferentes en los espectros, que serán tanto más acusadas cuanto más inestable sea el resonador. Por el contrario, un resonador estable debe dar lugar a absorciones perfectamente simétricas. Para comprobar esta hipótesis, los autores analizaron las formas de banda de las absorciones producidas por una muestra de átomos de Cs en un láser de centros de color, variando tanto la concentración de absorbedor como la longitud de la cavidad. La evolución de las formas de banda observada en las absorciones constituye una comprobación cualitativa de su modelo, si bien los mismos autores afirman que para obtener una interpretación cuantitativa satisfactoria, es necesario considerar las contribuciones no lineales tanto de la absorción como de la dispersión en la muestra.

Por último, Atmanspacher *et al.*¹⁰⁵ elaboraron un modelo basado en la aparición de un fenómeno de dispersión (*scattering*) de Brillouin estimulada en el medio activo del láser. Este fenómeno tiene su origen en las alteraciones microscópicas que produce un campo electromagnético muy intenso (como es el caso del haz láser) sobre la densidad del propio medio de propagación. Como consecuencia de tales alteraciones se generan determinadas ondas en el medio (denominadas fonones) que favorecen la dispersión de la propia radiación. Cuando los fotones dispersados por los fonones son idénticos a los que generaron éstos, se produce una dispersión estimulada. Entre los posibles procesos dispersivos (Raileigh, Raman o Brillouin), el más eficiente en fase líquida es la dispersión de Brillouin.

En el caso de la disolución que forma el medio activo del láser de colorante, las variaciones de densidad producen inhomogeneidades espaciales que, como hemos visto, afectan a la distribución de energía entre los modos longitudinales del láser. El modelo de Atmanspacher introduce además la dispersión de Brillouin estimulada (SBS), mediante la cual se produce una pérdida de energía de la radiación incidente en favor de los fonones generados. Esto se traduce en un desplazamiento de tipo Stokes (hacia menores frecuencias) de los fotones dispersados que, si son de frecuencia apropiada, pueden llegar a participar también en la emisión estimulada. En definitiva, existe un flujo neto de fotones hacia el rojo que favorece la emisión de los modos de menor frecuencia, lo cual da lugar a una ligera asimetría en el perfil de emisión del láser de colorante, que también ha sido observada en el presente trabajo.

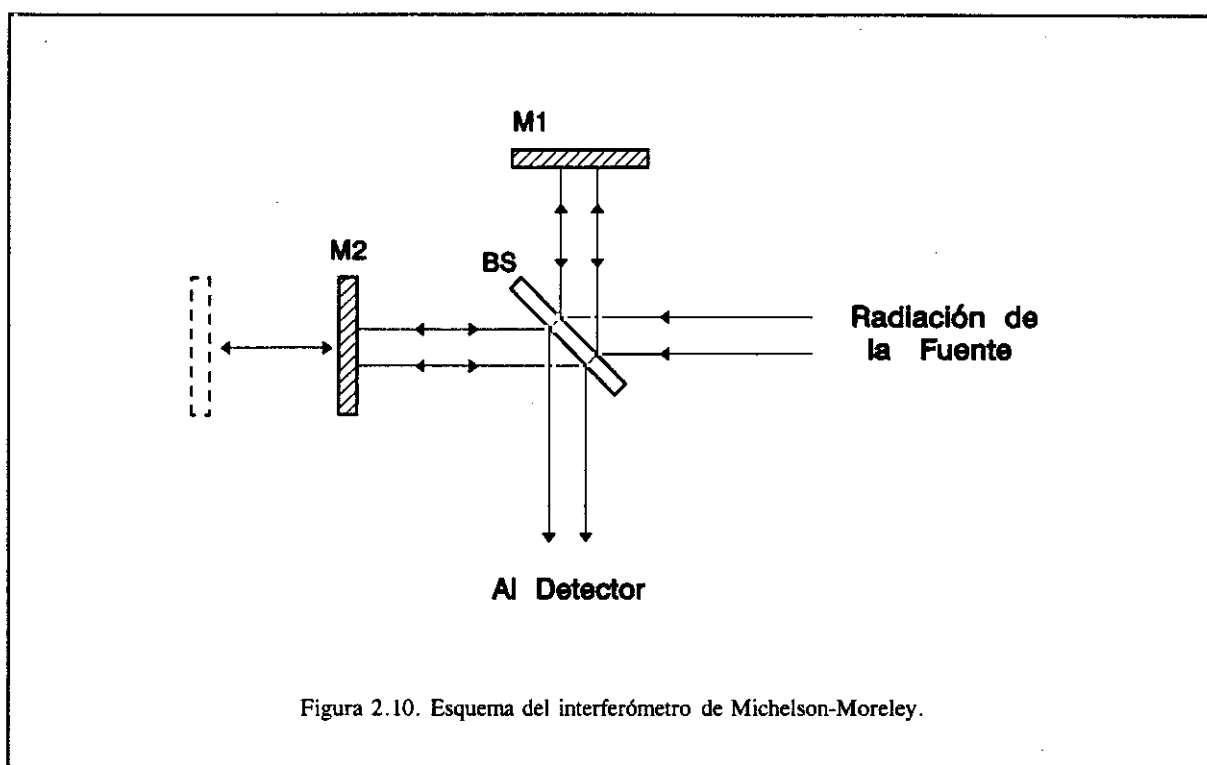
El mismo modelo les permite a estos investigadores del Instituto Max Planck justificar la asimetría de línea de las absorciones: al introducir pérdidas a determinadas frecuencias sobre el perfil de emisión del láser, disminuye la intensidad de los modos correspondientes, y por consiguiente se reducen los procesos de dispersión a esa frecuencia. Como consecuencia de ello, los modos contiguos de menor frecuencia se ven privados de la ganancia adicional que disponían, lo cual da lugar a la asimetría observada.

En resumen, a pesar de la diversidad de teorías propuestas parece existir un común acuerdo en que la asimetría de línea es debida a la existencia de procesos no lineales en los que intervienen mezclas de ondas, y que tienen carácter resonante con las absorciones, dado que sólo se manifiestan en presencia de ellas. También parece claro que, bajo determinadas condiciones experimentales, que aparentemente están relacionadas de forma directa con la estabilidad del láser, es posible eliminar tales deformaciones. Más adelante, en el capítulo 5, se comprobará que efectivamente se pueden conseguir perfiles simétricos.

2.2 FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

En este apartado se pretende dar una breve revisión de los aspectos más importantes de las técnicas de espectroscopía por Transformada de Fourier, haciendo especial hincapié en los aspectos más destacados de cara a la espectroscopía ICLAS. Para una visión mas completa se pueden consultar los textos indicados en la bibliografía.

El fundamento de las técnicas por Transformada de Fourier está en el interferómetro que Michelson y Moreley construyeron hace más de un siglo (1.887) para demostrar el movimiento de la Tierra con relación al éter, con el cual intentaban poner de manifiesto cómo la velocidad de propagación de la luz con respecto a la Tierra variaba con la dirección.



El esquema del interferómetro se muestra en la figura 2.10. Consta de dos espejos planos M1 y M2, perpendiculares entre sí. El espejo M1 está fijo, mientras que M2 puede desplazarse en dirección perpendicular a su frente. Entre ambos, y formando un ángulo de 45° con cada uno, se coloca un partidor de haz, BS (*beam splitter*). Cuando un haz de radiación proveniente de una fuente se dirige hacia el interferómetro, incide sobre el partidor de haz y se divide en dos fracciones (idealmente 50%-50% en amplitud). Uno de los haces lo atraviesa sin desviarse y se dirige hacia el espejo móvil;

2.2.1. Efectos del muestreo del interferograma: Aliasing

Cuando se trata de reproducir una señal periódica a base de un muestreo de sus puntos, es preciso obtener al menos dos puntos de cada periodo. En caso contrario, la señal muestreada aparece con una frecuencia que es menor que la frecuencia verdadera. Esta limitación sobre el muestreo de señales periódicas constituye el denominado teorema de Nyquist¹²¹, cuyo enunciado se puede establecer también como: "Con una frecuencia de muestreo determinada ν_0 , no es posible reproducir señales cuya frecuencia sea mayor que $\nu_0/2$ ".

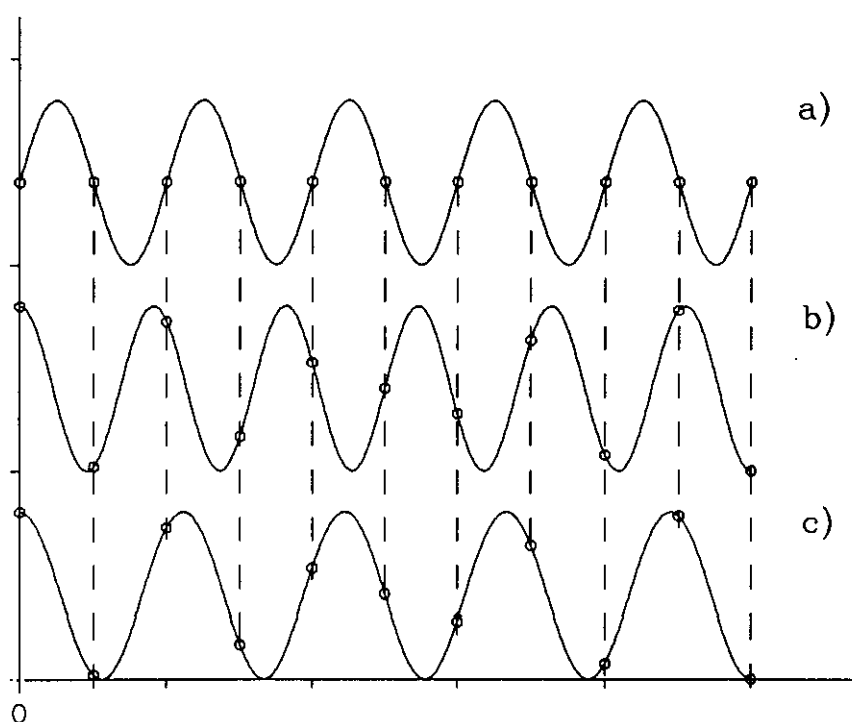


Figura 2.14. Ilustración del Teorema de Nyquist.

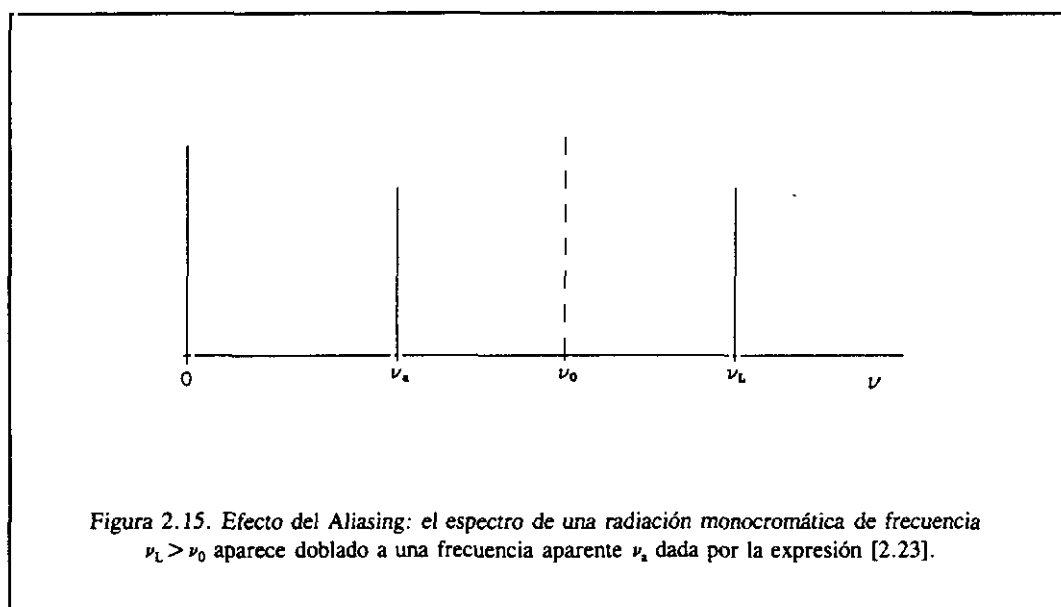
La figura 2.14 trata de ilustrar lo expuesto anteriormente. Se dispone de un sistema de muestreo con una señal de reloj representada por la función a), de frecuencia ν_0 . El sistema es capaz de muestrear una señal externa cada vez que la función a) pasa por cero, por lo que, en virtud del teorema de Nyquist, la mayor frecuencia que puede reproducir es ν_0 . Con este sistema se pretende reproducir la función que aparece en b), cuya frecuencia es mayor que ν_0 (pero menor que $2\nu_0$). En la figura c) se muestran los puntos muestreados y la función reconstruida a partir de ellos. La frecuencia de ésta es claramente menor que la de la función original. Se puede comprobar fácilmente

que la frecuencia de la señal c) es:

$$\nu_a = \nu_0 - (\nu - \nu_0) \quad [2.23]$$

donde ν es la frecuencia real de la señal que se muestrea y ν_a es la frecuencia aparente que se obtiene. Se dice que la frecuencia de la función b) se ha "doblado" sobre la frecuencia máxima ν_0 , en un proceso denominado *Aliasing*.

Cuando se produce un doblado por *aliasing* en la frecuencia del interferograma por un muestreo incompleto de sus puntos, la frecuencia de la radiación correspondiente sufre también un desplazamiento en el espectro. Este efecto se muestra en la figura 2.15, en la cual la emisión de una fuente monocromática, como puede ser un láser de frecuencia ν_L ($\nu_L > \nu_0$), aparece doblado en el espectro a una frecuencia ν_a , dada por la expresión [2.23]. Cuando la fuente de radiación es policromática, el mismo efecto de doblado se produce en todos aquellos elementos de frecuencia mayores que ν_0 .



Cuando la frecuencia de la señal a muestrear es mayor que $2\nu_0$, $3\nu_0$, $4\nu_0$, etc., se producen sucesivos doblados sobre estas frecuencias, hasta que la frecuencia de la señal muestreada queda comprendida entre 0 y ν_0 . Existe pues una sucesión infinita de intervalos cuyas frecuencias de corte corresponden a múltiplos enteros de ν_0 cuya información aparece, por efecto del muestreo, dentro del intervalo $[0, \nu_0]$. La información contenida un determinado intervalo se invierte después de cada doblado, dando lugar a la imagen simétrica del mismo, como se muestra en la figura 2.16. También se invierte el sentido de crecimiento de las frecuencias.

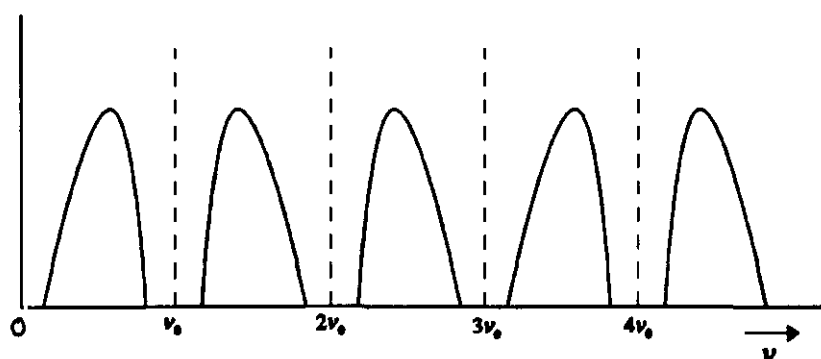


Figura 2.16. Efecto del Aliasing para frecuencias mayores que el $2\nu_0$, $3\nu_0$, $4\nu_0$, ...

Todos estos intervalos, muestreados con la misma frecuencia $2\nu_0$, proporcionan exactamente la misma señal digitalizada. Por lo tanto, cuando se muestrea una señal con una frecuencia dada, es imposible discernir cuál su frecuencia real, a menos que se conozca de antemano a qué intervalo pertenece.

En espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, el espectro de la radiación emitida por la fuente abarca todo el rango de frecuencias del IR, típicamente entre 400 y 4000 cm^{-1} . Por tanto, se debe seleccionar una frecuencia de muestreo suficientemente alta para que el doblado se produzca por encima del límite superior de este intervalo. De lo contrario, el *aliasing* puede provocar una deformación de la información espectral. Sin embargo, en espectroscopía ICLAS el láser con la célula intracavidad emite en un intervalo de frecuencias muy estrecho (la emisión del láser empleado en el presente trabajo presentaba una anchura de unos 8 cm^{-1}), por lo que se puede rebajar la frecuencia de muestreo sin que se produzca una alteración del perfil espectral. Lo que sí se produciría es un desplazamiento de la frecuencia aparente del láser, por lo que hay que tener en cuenta el *aliasing* a la hora de calcular la frecuencia real de emisión.

Sólo en el caso de que alguna de las frecuencias a las que se producen los sucesivos doblados cayera dentro del perfil de emisión del láser, éste se vería distorsionado. En ese caso, es aconsejable aumentar la frecuencia de muestreo.

2.2.2. Ventajas de la espectroscopía ICLAS por Transformada de Fourier.

A) Ventajas generales de las técnicas TF.

Las ventajas que las técnicas por Transformada de Fourier introdujeron con respecto a los sistemas dispersivos convencionales son de sobra conocidas¹²² y pueden resumirse brevemente en:

- Ventaja de Jaquinot o ventaja "throughput": se refiere al hecho de que en un interferómetro no existen rendijas para definir la resolución, que viene dada por el recorrido máximo del espejo móvil. Las aperturas en un interferómetro por TF son los espejos, por lo que el detector está recibiendo una mayor cantidad de energía, proporcionando una mejor respuesta, y como consecuencia, mayor sensibilidad.
- Ventaja de Fellgett o ventaja multiplex: Es una consecuencia directa de las propiedades de la TF, por la cual cada punto del interferograma posee información sobre todo el espectro. Es decir, el detector está "viendo" simultáneamente todas las frecuencias emitidas por la fuente. Esto se traduce en una considerable reducción del tiempo que se necesita para obtener un espectro completo (interferograma) con la misma relación S/N que el obtenido con un sistema dispersivo. O lo que es lo mismo, en el mismo tiempo en que se obtendría un espectro convencional, las técnicas interferométricas permiten registrar varios interferogramas, con lo que la relación S/N que se obtiene es mejor.

En condiciones normales, ésta es una de las principales ventajas de la espectroscopía por Transformada de Fourier; sin embargo, en ciertos casos puede convertirse en un factor de desventaja. En efecto, en un espectro convencional la intensidad que le llega al detector para cada elemento de frecuencia lleva un ruido asociado que es proporcional al valor de la raíz cuadrada de la señal en ese elemento de frecuencia. En técnicas por Transformada de Fourier, es el interferograma el que lleva asociado un ruido proporcional a la raíz cuadrada de su amplitud. Al calcular la Transformada de Fourier el ruido se reparte por todo el espectro, pero sin que guarde relación con la intensidad de los picos. Así pues, en aquellas técnicas espectroscópicas en las cuales la señal a analizar sea muy débil (como puede ser cierto tipo de radiación emitida por la muestra), y ésta vaya acompañada de una radiación más intensa, el ruido que afecta a todo el espectro es el ruido que lleva asociada la fuente, y por tanto puede llegar a sepultar los picos que verdaderamente contienen la información espectral. Tal es el caso, por ejemplo, de la espectroscopía de Fluorescencia, en la cual se utiliza un láser como fuente de radiación, o más aún en espectroscopía Raman, donde los picos correspondientes a la radiación dispersada suelen ser cuatro órdenes de magnitud más débiles que el pico correspondiente a la radiación excitatriz. En estos casos se habla

de "desventaja de Felgett" y, para eliminarla, es fundamental un cuidadoso filtrado de la radiación emitida por la fuente.

En espectroscopía de Absorción Intracavidad esta desventaja no es tal, puesto que los picos correspondientes a las absorciones aparecen dentro del perfil del láser, y llevan asociados el ruido correspondiente al propio láser.

- **Ventaja de la luz difusa:** El interferómetro de Michelson está actuando como un modulador de la intensidad de la radiación, por lo que el detector está diseñado para responder solamente a señales moduladas a frecuencias de audio. Cualquier radiación difusa que alcance el detector y que no provenga del interferómetro, incluso aunque ésta sea de la misma longitud de onda que la emitida por la fuente, al no estar modulada no afectará a la señal del detector. Esto se traduce en una mayor precisión en la medida de absorbancias y en la posibilidad de trabajar con una iluminación ambiental normal.
- **Excelente coherencia interna:** El hecho de que la mayoría de los sistemas comerciales hayan adoptado el procedimiento de registrar paralelamente el interferograma de un láser de He-Ne como sistema de referencia para el muestreo de los puntos del interferograma de IR, proporciona a la vez una excelente precisión en la medida de números de onda en el espectro transformado.
- **Simplicidad mecánica:** A diferencia de los espectrómetros convencionales, el único elemento que se mueve es el espejo móvil del interferómetro.

B) Eliminación de los Efectos Etalón de las técnicas ICLAS.

La utilización de un interferómetro por Transformada de Fourier como sistema de detección en espectroscopía de Absorción Intracavidad permite aportar una gran ventaja ya comentada: la posibilidad de eliminar los efectos etalón, probablemente el mayor inconveniente de las técnicas ICLAS. Se trata de un procedimiento ya conocido, cuyo fundamento se describe a continuación.

Como se expuso ya en el apartado 2.1.6, los efectos etalón constituyen una modulación que acompaña al perfil de emisión del láser, cuyo origen tiene lugar en fenómenos de interferencias parásitas que se producen dentro de la cavidad, y que por tanto están sometidos a los mismos procesos de magnificación que las absorciones. Teóricamente la modulación responde a la función de Airy y se extiende por todo el rango de frecuencias del espectro, hasta el infinito. Por consiguiente, en el espacio de Fourier la información sobre los efectos etalón aparece concentrada en un intervalo muy localizado del interferograma, con un pico cuya posición depende exclusivamente de la frecuencia de

dicha modulación. En la práctica, debido a que la modulación del espectro se reduce exclusivamente al intervalo de emisión del láser, el patrón de interferencias aparece con un cierto ensanchamiento, con una serie de máximos y mínimos de apariencia muy similar al máximo del interferograma, aunque menos intenso. En ocasiones se observan varios máximos sobre el interferograma que reflejan la existencia de efectos de etalón de distintas frecuencias.

La técnica para eliminar estos efectos es análoga a la que se utiliza en espectroscopía por Transformada de Fourier para eliminar las interferencias producidas por las caras de la célula. Consiste en truncar el interferograma, eliminando aquellos intervalos en los que se localiza la información sobre las interferencias. El proceso se lleva a cabo numéricamente sobre el interferograma digitalizado mediante cualquier programa sencillo para tratamiento de espectros. El truncamiento del interferograma también afecta a la relación S/N del espectro, aunque los puntos que se eliminan tienen poco peso en el cálculo de la Transformada de Fourier y, como se verá en el próximo capítulo, es más el beneficio que se obtiene al descubrir posibles absorciones que estuvieran eclipsadas por los efectos etalón.

El Sistema Experimental

En este capítulo se expone el sistema experimental construido en el presente trabajo para el estudio de la espectroscopía de Absorción Intracavidad por TF, para lo cual se ha dividido en tres apartados. En primer lugar se presenta el láser de colorante, en cuyo interior se aloja la muestra a investigar. Se han realizado pruebas con distintos elementos de sintonía y con distintos espejos de salida, como resultado de las cuales se han establecido las condiciones experimentales óptimas para el estudio de la espectroscopía ICLAS.

En el segundo apartado se describe el espectrómetro por Transformada de Fourier que se ha utilizado como sistema de detección para el análisis espectral de la radiación emitida por el láser. Se trata de un interferómetro comercial para espectroscopía en la región del IR, que ha sido adaptado para poder trabajar también en la zona del visible. Se incluye también una descripción del sistema de muestreo, dado que éste resultará fundamental para la modificación del espectrómetro en el capítulo 5.

El capítulo se completa con una descripción del procedimiento utilizado para la obtención de los espectros a partir de los interferogramas registrados, incluyendo la eliminación de los efectos etalón y el cálculo de la Transformada de Fourier, así como la corrección del eje de frecuencias en el espectro por efecto del muestreo.

3.1. EL LASER DE COLORANTE.

Las características de un espectrómetro de Absorción Intracavidad dependen fundamentalmente del tipo de láser utilizado. El sistema experimental desarrollado en el presente trabajo utiliza un láser de colorante lineal, modelo 375-B de la casa Spectra Physics, operando en onda continua. Como es bien sabido, los láseres de colorante permiten sintonizar la longitud de onda de la radiación emitida. Otra importante ventaja de este tipo de láseres es que poseen una ganancia muy elevada, lo que facilita el alineamiento incluso con la célula intracavidad.

Como medio activo se emplean disoluciones de colorantes orgánicos¹⁶⁶, moléculas de gran tamaño que poseen múltiples estructuras de anillos aromáticos y dobles enlaces conjugados, en los cuales los electrones de valencia π se encuentran altamente deslocalizados. Esta propiedad les confiere su característico color intenso, y la capacidad de absorber radiación electromagnética en la zona del visible. Aunque algunos de estos compuestos son solubles en agua, en la mayoría de los casos es ventajoso el uso de disolventes orgánicos como el etanol, dimetilsulfóxido o etilenglicol. En la figura 3.1 se muestra la estructura de las moléculas de los tres colorantes que se han utilizado en el presente trabajo: Rodamina-6G, DCM y Rodamina-110.

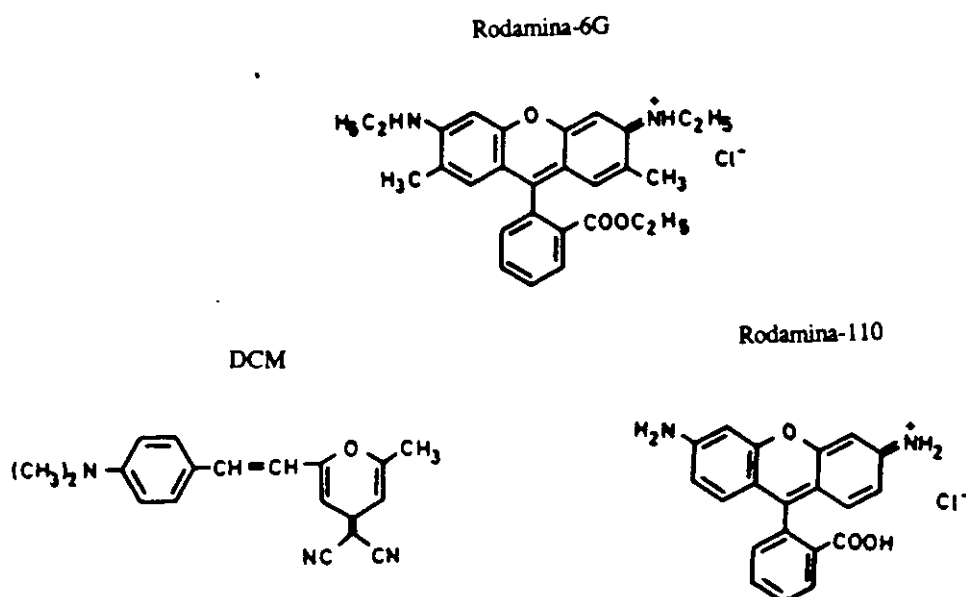


Figura 3.1. Estructura molecular de los colorantes empleados en el presente trabajo.

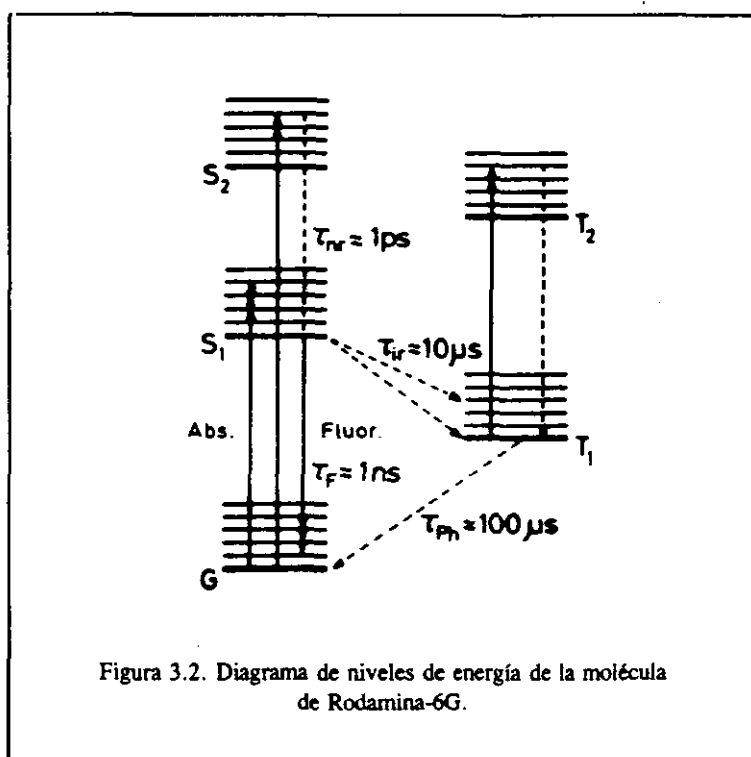


Figura 3.2. Diagrama de niveles de energía de la molécula de Rodamina-6G.

La figura 3.2 representa el diagrama de niveles de energía de la molécula de Rodamina-6G. El nivel G representa el estado fundamental, mientras que los niveles S₁ y S₂, corresponden a los estados singletes excitados más bajos. Además de estos estados singletes, existen también una serie de estados tripletes (T₁, T₂, ...), de los cuales el más bajo está situado entre el nivel S₁ y el fundamental. Cada uno de estos niveles posee una densa estructura vibro-rotacional que además se presenta ensanchada debido a las perturbaciones electrostáticas del medio, así como a las colisiones moleculares con las moléculas de disolvente. El resultado de estos ensanchamientos hace que el espectro de absorción y emisión de este tipo de moléculas sea prácticamente un continuo.

Cuando una disolución de Rodamina-6G se ilumina con una radiación electromagnética cuya frecuencia coincide con su espectro de absorción (en torno a 19.000 cm^{-1} , correspondiente a la región del verde-azul), las moléculas son capaces de absorber energía, pasando a algún nivel vibro-rotacional del primer estado singlete excitado, S₁. Inmediatamente, el exceso de energía se disipa por efecto de las colisiones con las moléculas de disolvente, produciéndose una relajación no radiativa hacia el nivel vibro-rotacional más bajo del estado S₁. Desde este nivel, la molécula tiende a decaer de nuevo al estado fundamental mediante la emisión de radiación electromagnética de mayor longitud de onda, en un proceso denominado fluorescencia. Este proceso de relajación radiativa es más lento que la relajación colisional; el tiempo de vida medio de la molécula en el estado excitado, antes de que ésta decaiga al estado fundamental, es del orden de varios nanosegundos. Existe también la posibilidad de

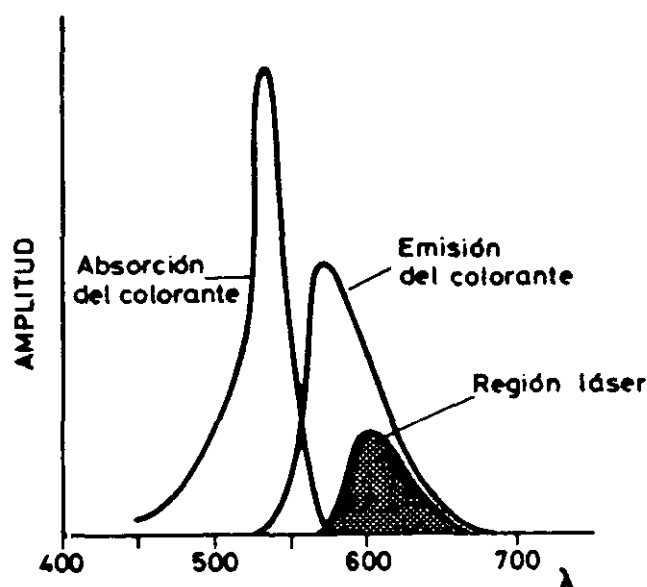


Figura 3.3. Espectros de absorción y emisión de la Rodamina-6G.

que la molécula se excite, pasando directamente al estado S_2 , aunque la relajación desde éste hacia el estado S_1 es un proceso mucho más rápido, con un tiempo de vida medio de las moléculas en S_2 del orden de varios picosegundos.

En principio, la inmensa mayoría de las moléculas se encuentran en el nivel vibro-rotacional de menor energía del nivel fundamental G, siguiendo la ley de distribución de poblaciones de Boltzmann. Pero cuando el colorante se somete a una irradiación suficientemente intensa, se puede llegar a obtener una inversión de población entre los niveles S_1 y G, condición necesaria para que se llegue a producir la acción láser.

En la figura 3.3 se muestran los espectros de absorción y emisión (fluorescencia) de la Rodamina-6G. La curva de ganancia del láser viene dada por el espectro de fluorescencia, que aparece desplazado hacia longitudes de onda más largas con respecto al espectro de absorción debido al proceso de relajación colisional comentado. Ambos espectros solapan en un determinado rango de frecuencias dentro del cual la absorción del propio colorante introduce fuertes pérdidas en el sistema. En consecuencia, la emisión láser es posible solamente dentro de la curva real de ganancia, que aparece sombreada en la figura.

Mientras las moléculas se encuentran en el nivel S_1 , pendientes de que se desencadenen los mecanismos de la fluorescencia, se puede producir el salto a cualquiera de los niveles

vibro-rotacionales del estado excitado triplete T_1 mediante un proceso denominado cruce entre estados. Las moléculas que pueblan el estado T_1 tienden a decaer de nuevo al estado fundamental mediante un proceso que se denomina fosforescencia. Tanto el cruce entre estados como la fosforescencia son procesos poco probables, ya que implican transiciones en las que se producen cambios de *spin*, y que por tanto están prohibidas por las reglas de selección. De hecho, el tiempo de vida medio del estado S_1 para el cruce entre estados es del orden de $10\ \mu\text{s}$ lo que indica que este proceso se produce en menor extensión que la fluorescencia. Por lo que respecta al primer estado triplete, el tiempo de vida medio de las moléculas es aún mayor, del orden de $100\ \mu\text{s}$. Esto supone que, una vez que han alcanzado el estado T_1 , las moléculas permanecen en él por un espacio de tiempo relativamente largo (unas diez veces mayor), pudiendo llegar a albergar una población importante de ellas.

En definitiva, el proceso de cruce entre estados produce una disminución de la eficiencia del láser, dado que provoca un bombeo de moléculas fuera de los niveles que intervienen en el proceso de emisión estimulada. Además, cuando la molécula se encuentra en el estado triplete T_1 , puede absorber radiación electromagnética para pasar al estado T_2 (transición permitida y por tanto, probable). Si esta absorción coincide con la radiación de excitación, se produce un consumo vano de la energía de bombeo. Por otra parte, si la absorción llegara a solapar con el perfil de emisión de la radiación láser, se introducirían pérdidas importantes sobre la ganancia que dificultarían enormemente la emisión.

Para evitar que se produzca el cruce entre estados, los láseres modernos de onda continua hacen circular la disolución de colorante sobre la zona de exposición a la radiación de bombeo, de manera que el tiempo medio que las moléculas tardan en atravesarla sea menor que el tiempo de vida medio para la transición de S_1 a T_1 . En el láser Spectra Physics 375-B el colorante se hace circular a alta presión a través de una espita (*nozzle*), generando un chorro de disolución de régimen laminar plano que fluye libremente a una velocidad aproximada de $25\ \text{m s}^{-1}$. La radiación de bombeo se enfoca sobre este chorro, generando un punto muy luminoso (*spot*) de fluorescencia cuyo tamaño es del orden de $15\ \mu\text{m}$. Con ello se consigue que las moléculas permanezcan en la zona de exposición por un intervalo de tiempo inferior a $1\ \mu\text{s}$, el cual resulta más que suficiente para que se produzca la emisión de fluorescencia (incluso una molécula puede experimentar varios ciclos de absorción-emisión dentro de este tiempo), pero demasiado corto como para que se produzca el cruce entre estados hacia T_1 . Existe otra técnica para reducir el proceso de cruce entre estados que consiste en la adición de unos denominados "agentes de *quenching*" a la disolución de colorante. Se trata de sustancias tales como el ciclo-octa-tetraeno (COT) o 9-metil-antraceno (aditivo A), cuya función es favorecer la transición no radiativa $T_1 \rightarrow G$, acortando la vida media efectiva del estado triplete T_1 .

La bomba que hace circular la disolución de colorante en un circuito cerrado dispone de un depósito de reserva donde va a parar la disolución después de atravesar la zona de exposición. Las paredes de este depósito están en contacto con un serpentín por el que circula agua fría. Con ello se

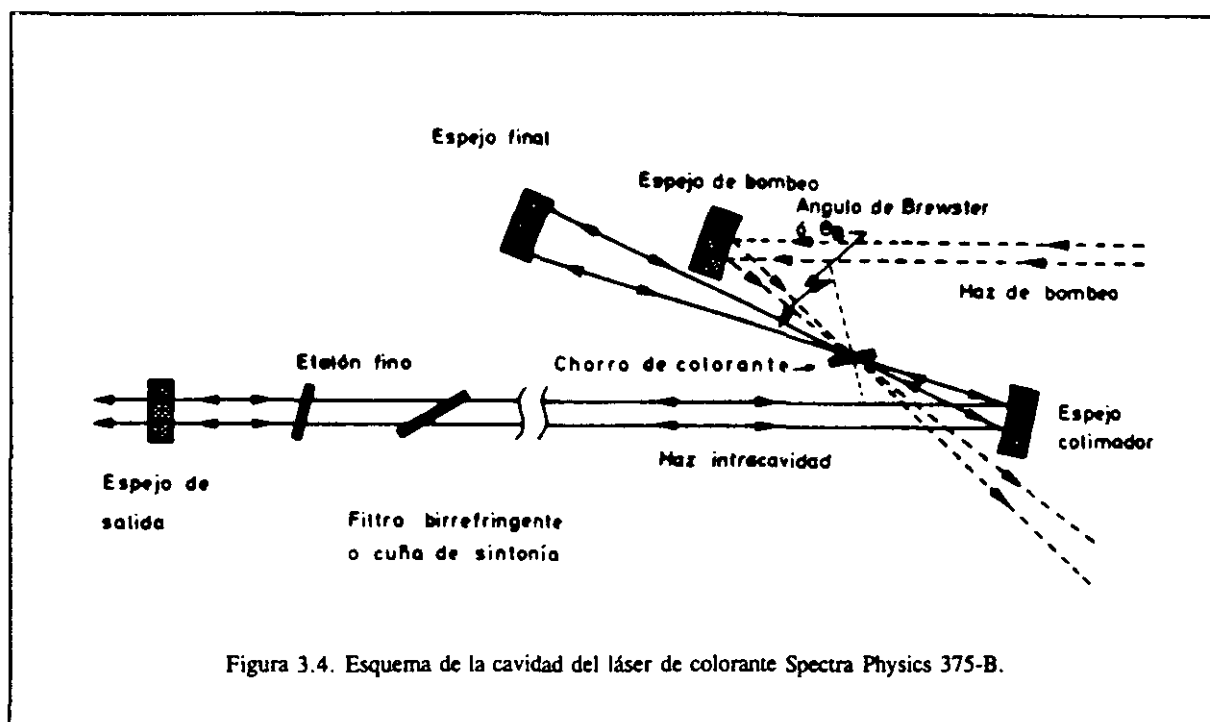


Figura 3.4. Esquema de la cavidad del láser de colorante Spectra Physics 375-B.

favorece el que las moléculas decaigan al nivel más bajo del estado fundamental antes de volver a participar en el proceso de emisión láser, y al mismo tiempo se consigue la viscosidad óptima para asegurar la calidad óptica del chorro.

Para conseguir la inversión de población entre los niveles G y S_1 se utiliza un sistema de bombeo óptico, mediante la absorción de radiación electromagnética por parte del colorante. La utilización de láseres como fuentes de bombeo permiten suministrar las densidades de potencia adecuadas para hacer operar el láser de colorante en modo continuo. En el sistema experimental desarrollado en este trabajo se han utilizado indistintamente dos láseres iónicos de Ar^+ , modelos 2020 y 165 de la casa Spectra Physics, capaces de suministrar una potencia de hasta 8 y 6 W respectivamente, emitiendo en multilínea. Ambos modelos permiten una monitorización para la estabilización en amplitud de la potencia de salida.

El resonador del láser de colorante se compone de tres espejos, formando una cavidad doblada que fue ideada por Runge y Rosenberg¹⁶¹ en 1972, y cuyo esquema se puede ver en la figura 3.4.

El haz del láser de bombeo se hace enfocar sobre el chorro de colorante mediante la reflexión sobre el espejo esférico de entrada. El espejo final recoge parte de la radiación de fluorescencia emitida y la enfoca de nuevo sobre el propio *spot*. Otro espejo cóncavo esférico, denominado espejo colimador, proyecta la imagen del *spot* de fluorescencia sobre el espejo de salida plano generando un foco a 60 cm por detrás del espejo de salida.

Todos los espejos están formados por un sustrato de vidrio sobre el que se deposita un recubrimiento de un material dieléctrico que determina la reflectividad del espejo en función de la longitud de onda de la radiación. El recubrimiento del espejo de bombeo debe proporcionar una reflectividad máxima para frecuencias dentro del espectro de absorción del colorante, que a su vez debe coincidir con la frecuencia de emisión del láser de bombeo. Los espejos que forman la cavidad deben tener un recubrimiento adecuado para proporcionar una reflectividad máxima dentro del rango de frecuencias sobre el que se puede sintonizar el colorante utilizado. Finalmente, el recubrimiento del espejo de salida debe proporcionar una reflectividad menor del 100% con el fin de permitir el paso de la radiación a su través, dando lugar al haz de radiación láser. Un valor típico en los láseres de colorante de onda continua es del orden del 98%.

Todos los elementos intracavidad, incluido el chorro de colorante, se colocan al ángulo de Brewster con respecto al eje del resonador, con el fin de minimizar las pérdidas globales por reflexión. Esto además tiene otra consecuencia importante, como es que la radiación emitida por el láser esté polarizada verticalmente. La razón hay que buscarla de nuevo en el efecto de competición de modos, aunque en este caso no se trata de los modos longitudinales sino de los "modos" con distinta polarización: el ángulo de Brewster produce las menores pérdidas para la radiación polarizada en el plano vertical por lo que es ésta la polarización más probable.

El perfil de ganancia de la Rodamina-6G o colorantes similares tiene una anchura aproximada de 1.000 cm^{-1} . Por lo tanto, en ausencia de elementos de sintonía intracavidad, se podría esperar que el perfil de emisión del láser de colorante tuviese una anchura similar. Sin embargo, las pérdidas a que se ve sometido el medio, así como el efecto de competición entre modos ya comentado, reducen el perfil de emisión a un ancho de aproximadamente 30 cm^{-1} (dependiendo de la potencia del láser de bombeo) en torno al máximo de la curva de ganancia. Por otra parte, la longitud total de la cavidad es de 36 cm, lo cual corresponde a un espaciado entre modos del orden de $0,014\text{ cm}^{-1}$ (400 MHz). Según esto, existen unos 2.000 modos longitudinales oscilantes dentro del perfil del láser. El ensanchamiento de los modos hace que éstos solapen entre sí, por lo que la emisión resulta ser un continuo.

La longitud de onda de la radiación de salida del láser depende en primera instancia del colorante empleado. Posteriormente, la emisión del láser se puede sintonizar dentro de la curva de ganancia del colorante elegido. Esta sintonización se consigue mediante la colocación de ciertos elementos dentro de la cavidad del láser, cuya función no es otra que la de introducir pérdidas selectivas a determinadas frecuencias dentro del perfil de ganancia para impedir la oscilación del láser en ellas. En el trabajo que se describe en la presente memoria se han utilizado cuatro elementos de sintonía distintos con resultados diferentes:

- Cuña de sintonía
- Filtro birrefringente
- Prima de visión directa
- Prisma de Brewster

A) Cuña de sintonía.

La cuña es el elemento de sintonía original del láser Spectra Physics 375-B. Su estructura se muestra en la figura 3.5. Consiste en un sustrato de vidrio sobre el que se han depositado dos recubrimientos que actúan de espejo o superficies de interfase, separados por un recubrimiento transparente cuyo espesor va en aumento gradual. Como cualquier otro elemento intracavidad, la cuña se coloca al ángulo de Brewster con respecto al eje del resonador.

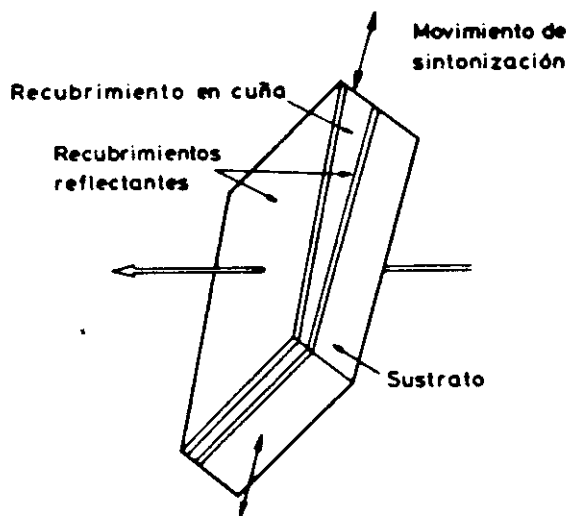


Figura 3.5. Cuña de sintonía del láser de colorante Spectra Physics 375-B.

La variación de la longitud de onda se consigue mediante un desplazamiento transversal de la cuña respecto al eje del resonador. Este movimiento está gobernado por un tornillo micrométrico que desplaza el soporte donde se aloja, y produce una variación de la distancia entre los dos recubrimientos reflectantes. De este modo, la cuña actúa a modo de interferómetro de Fabry-Perot o etalón de espesor variable y, por tanto, presenta una curva de transmisividad que viene dada por la función de Airy. El rango espectral libre de este interferómetro es muy alto, mayor aún que 100.000 GHz (3.333 cm^{-1}), de manera que se garantiza la existencia de un único máximo de

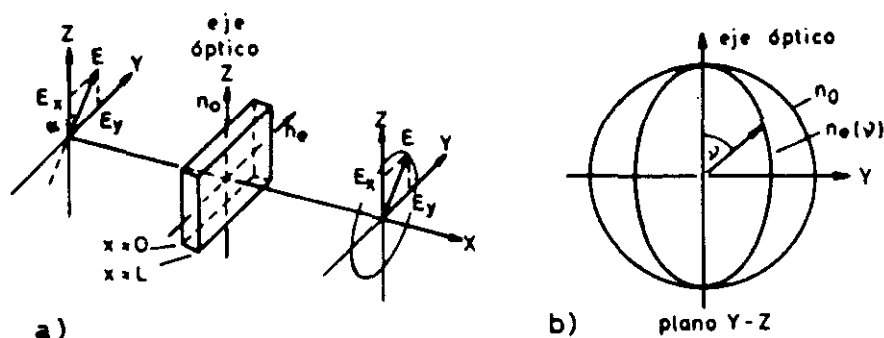


Figura 3.6. Haz de radiación plano-polarizada a través de un material birrefringente.

transmisividad dentro la curva de ganancia del colorante. El resto de las frecuencias del perfil de ganancia se ven atenuadas debido a las pérdidas que introduce el etalón. La posición del máximo en la curva de Airy depende del espesor del etalón, por lo que al desplazar la cuña se consigue variar la frecuencia del láser.

Con este tipo de elemento de sintonía se consigue reducir el ancho de la emisión del láser a unos 240 GHz, ó 8 cm^{-1} .

B) Filtro Birrefringente

El filtro birrefringente o filtro de Lyot¹⁶⁴ se basa en las propiedades de birrefringencia que poseen cierto tipo de sustancias cristalinas tales como el cuarzo o el KDP (KH_2PO_4). En este tipo de materiales, los índices de refracción en las direcciones correspondientes a los ejes ópticos del cristal presentan valores distintos, que es lo mismo que decir que la velocidad de propagación de la luz en dichas direcciones es diferente. De esta manera, un haz de radiación plano polarizada que incida sobre un cristal birrefringente en la dirección de uno de sus ejes (véase figura 3.6), se descompone dentro del cristal en dos haces con polarizaciones ortogonales entre sí, ambas paralelas a los otros dos ejes del cristal, que se propagan a distinta velocidad. A la salida del cristal, los dos haces se encuentran desfasados y por tanto al superponerse se produce, en general, un haz de radiación con polarización elíptica. Un polarizador colocado a la salida del cristal presentaría una curva de transmisión periódica en función de la longitud de onda, del ángulo θ que forman el plano de polarización de la radiación

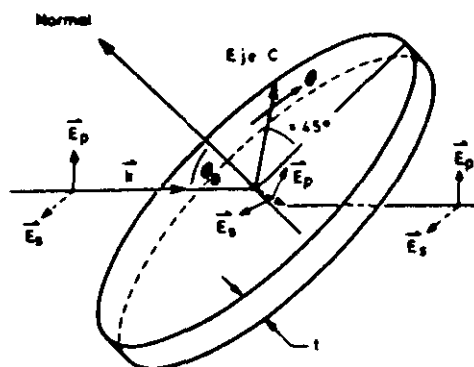


Figura 3.7. Filtro birrefringente del láser de colorante Spectra Physics 375-B.

incidente y el eje óptico del cristal, de la diferencia de los índices de refracción y del espesor del cristal.

El filtro de Lyot que se comercializa con el láser de colorante Spectra Physics 375-B para sintonizar la longitud de onda consta de una o varias láminas de cuarzo cristalino, cortadas paralelamente a su eje óptico. Dicha lámina se coloca al ángulo de Brewster con respecto al eje del resonador, como se muestra en la figura 3.7. Con ello se consigue, además de disminuir las pérdidas por reflexión, que el propio filtro de Lyot actúe como elemento polarizador, introduciendo mayores pérdidas en la componente con polarización horizontal y provocando que la emisión del láser esté polarizada en el plano vertical. La sintonía se consigue haciendo girar el cristal sobre su eje mediante la acción de un tornillo micrométrico, con lo cual se hace variar el ángulo θ que forma el eje óptico del mismo c , con la vertical (plano de polarización). Con ello se consigue variar la frecuencia a la cual la transmisividad del filtro de Lyot es máxima.

El filtro birrefringente utilizado en el presente trabajo proporciona un perfil de emisión del láser con una anchura típica del orden de 100 GHz ($3\text{-}4\text{ cm}^{-1}$). Se pueden diseñar filtros de Lyot múltiples, formados por varios filtros individuales colocados en serie, cuyos espesores están en relación 1:2:4: etc. En este caso, la curva de transmisión total resultante es el producto de la curvas de transmisión de cada uno de los elementos individuales, lo que permite aumentar fácilmente la *Finesse*. Así, un filtro de Lyot doble (con dos láminas) proporciona un perfil de salida con una anchura de 60 GHz (2 cm^{-1}), mientras que un filtro triple produce una emisión de 40 GHz ($1,5\text{ cm}^{-1}$).

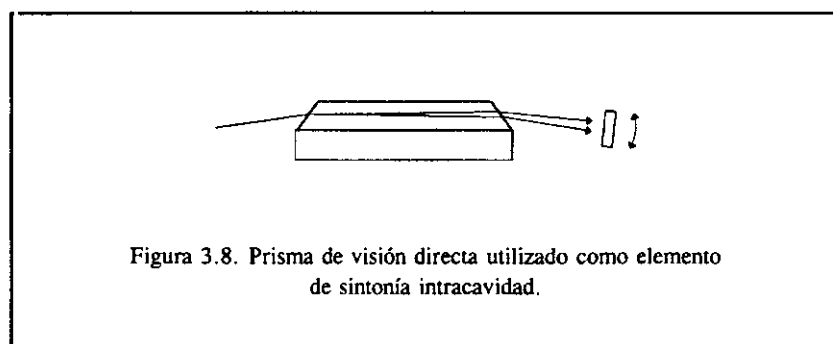
C) Etalón Ultrafino.

Existe un tercer elemento que permite estrechar aún más el perfil de salida del láser. Se denomina etalón ultrafino, y consiste en una lámina muy fina de cuarzo fundido que, como siempre, introduce pérdidas a determinadas frecuencias. Posee un rango espectral libre mucho menor dado su pequeño espesor, por lo que se debe utilizar en conjunción con los elementos descritos anteriormente. Sin embargo, posee una *Finesse* muy elevada, lo que permite reducir el ancho de emisión por debajo de 10 GHz ($0,3 \text{ cm}^{-1}$).

El ancho de banda producido por este tipo de elemento resulta demasiado estrecho para el estudio de la espectroscopía ICLAS, por lo que en el presente trabajo no se ha utilizado.

D) Prisma de visión directa

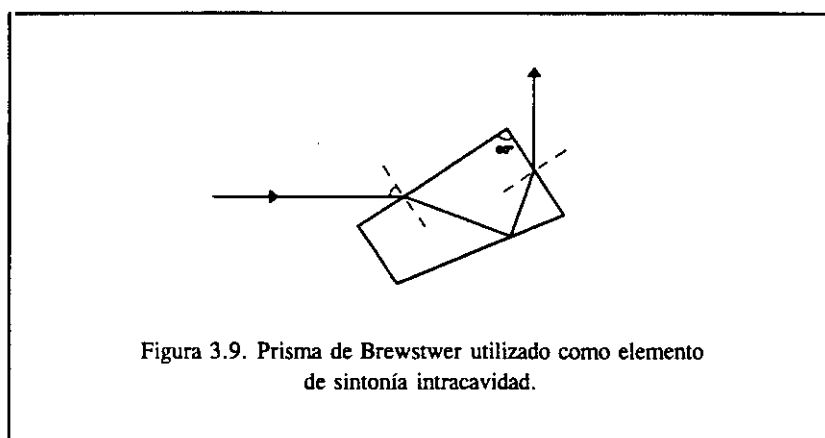
En el presente trabajo se han hecho pruebas con otros dos elementos de sintonía diferentes. El primero de ellos es un prisma de visión directa, que cuando se introduce dentro de la cavidad de un láser, produce una desviación espacial de los distintos elementos de frecuencia que componen el perfil de ganancia del láser. Como se indica en la figura 3.8, la sintonización de la longitud de onda se consigue mediante la orientación del espejo de salida del láser, que proporciona el alineamiento adecuado sólo para un determinado intervalo de frecuencias, mientras que el resto se extingue por las pérdidas producidas por un alineamiento incorrecto.



El ancho de banda de la emisión del láser de colorante con el prisma de visión directa dentro de la cavidad es de $2\text{-}3 \text{ cm}^{-1}$.

E) Prisma de Brewster

Otro de los elementos utilizados para sintonizar la longitud de onda del láser de colorante es el prisma de Brewster. Se trata de un prisma de sílice, cuya forma se puede ver en la figura 3.9. Su geometría es tal que tanto el haz incidente como el emergente se encuentran al ángulo de Brewster con respecto a las caras del prisma, por lo que se trata del prisma ideal en sistemas multipaso con radiación plano polarizada, tal como es el láser de colorante. Para una determinada longitud de onda, el ángulo que forman ambos haces entre sí es de 90° . Para otras frecuencias, este ángulo puede variar ligeramente, pero se mantiene próximo al ángulo recto.



Para utilizarlo como elemento de sintonía, se ha prolongado la cavidad del láser de colorante, y el prisma de Brewster se ha colocado en posición vertical. La sintonización de la frecuencia del láser de colorante se consigue, igual que en el caso anterior, variando la orientación del espejo de salida, que va montado en posición horizontal por encima de la cavidad.

Con este sistema se consigue una emisión del láser de colorante con una anchura de unos 6 cm^{-1} . Tiene además la ventaja de que, al montar el prisma fuera de la cavidad original del láser de colorante, se dispone de un gran espacio intracavidad para la manipulación de las muestras. Por el contrario, el principal inconveniente estriba en el método de sintonía: el sistema es complicado y poco reproducible.

Se ha utilizado otra variante para simplificar el montaje experimental en la cual, mediante la reflexión del haz en un sistema de tres espejos, se consigue rotar 90° el plano de la polarización de la radiación láser, lo cual permite colocar el prisma de Brewster en posición horizontal. Este sistema, aunque más sencillo mecánicamente, introduce demasiados elementos dentro de la cavidad y con ellos se acentúan los efectos etalón presentes en el perfil de emisión del láser.

El elemento de sintonía ideal para espectroscopía ICLAS debe proporcionar un perfil de emisión suficientemente ancho, con el fin de poder abarcar un amplio intervalo del espectro objeto de estudio en una sola medida. De entre los elementos de sintonía descritos anteriormente y que han sido probados en el presente trabajo, la cuña es el que produce el mayor ancho de banda. Tiene la gran ventaja adicional de que la selección de la longitud de onda se consigue muy fácilmente y que además se lleva a cabo de forma continua, ya que no provoca variaciones del alineamiento del láser como ocurre en el caso de los prismas. Por otra parte, el uso de prismas intracavidad como elementos de sintonía requiere el diseño de complicados montajes para soportar tanto el prisma como los espejos, contruidos a base de estructuras mecánicas que dificultan la operación del láser con la cavidad cerrada. Por el contrario, tanto la cuña como el filtro birrefringente quedan dentro de la cavidad original, lo que permite operar el láser con la tapa cerrada, mejorando su estabilidad.

Durante la realización de este trabajo se han utilizado diversos montajes experimentales, aunque todos ellos se pueden considerar como diversas variantes que introducen ligeras modificaciones sobre un montaje básico, cuyo esquema se puede observar en la figura 3.10.

Tanto el láser de colorante como el láser de Ar^+ de bombeo se montan sobre una mesa antivibratoria de la casa Newport, con el fin de mejorar su estabilidad, si bien este punto no es tan crítico en espectroscopía ICLAS como lo pueda ser en otros tipos de espectroscopía láser en las que se precise una mayor estabilidad del láser tanto en amplitud como en frecuencia. Esta mesa va montada a su vez sobre otra con estructura de madera, apoyada sobre unos tapones de goma que han demostrado ser un eficaz aislamiento para vibraciones de baja frecuencia.

El espejo de salida del láser de colorante es una de las principales fuentes donde se producen los efectos etalón. Una práctica común para evitarlos es la utilización de espejos en forma de cuña, en los que no existen caras paralelas. Sin embargo, al no disponer de este tipo de espejos, en el presente trabajo se ha desarrollado otro sistema capaz de aportar mayores ventajas. Se trata de sustituir el espejo de salida estándar del láser de colorante por un espejo de reflexión total.

Al utilizar un espejo de reflexión total, el recubrimiento del espejo impide el paso de la radiación a su través, evitando la formación de efectos etalón, independientemente de cuál sea la geometría y el material que compongan el sustrato (como sucede con los otros dos espejos que componen la cavidad). Esto tiene la ventaja añadida de que se disminuyen las pérdidas en el resonador, aumentando la potencia intracavidad, lo cual permite ampliar el rango de sintonización del láser con el mismo colorante. El inconveniente de utilizar un espejo de este tipo es que obviamente no se produce radiación de salida del láser. Sin embargo, este inconveniente se puede paliar fácilmente utilizando como "emisión" del láser la fracción de radiación que es reflejada por la cuña de sintonía. El único

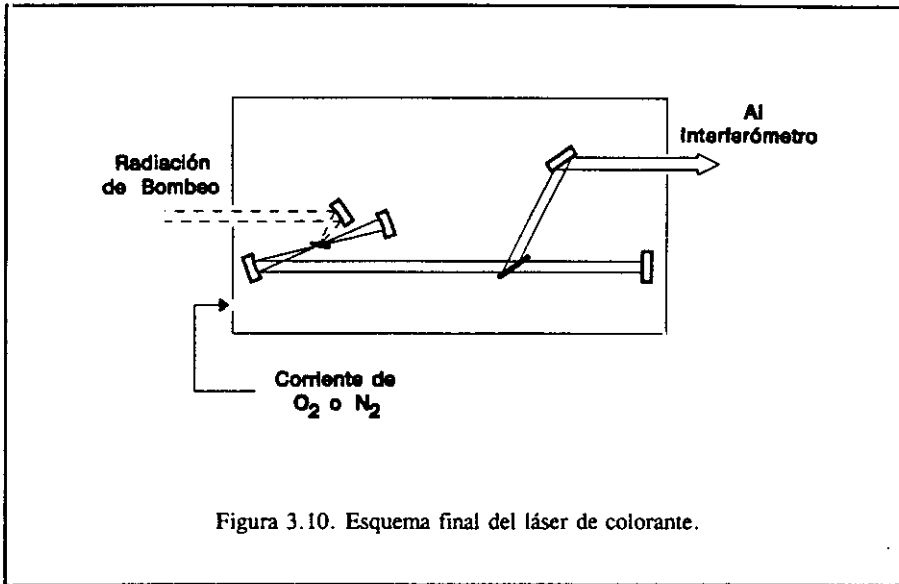


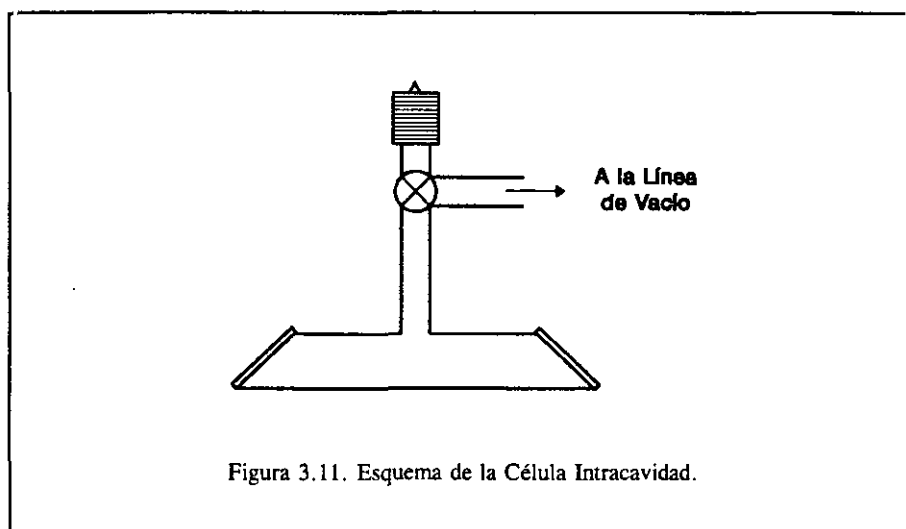
Figura 3.10. Esquema final del láser de colorante.

requerimiento es que esta fracción sea lo suficientemente intensa para poder ser detectada con la suficiente relación S/N después de atravesar el interferómetro de Michelson, lo cual se cumple fácilmente aunque la cuña esté colocada al ángulo de Brewster.

El espejo que recoge el haz de radiación reflejado por la cuña va montado sobre un soporte con posibilidad de orientación angular en dos direcciones, el cual se encuentra sostenido por una estructura de varillas metálicas que está fija a la mesa. Los demás espejos que conducen el haz de radiación láser hacia el interferómetro van montados también sobre el mismo tipo de soportes para facilitar el direccionamiento del haz.

Como célula intracavidad se ha utilizado un tubo de vidrio de 16 mm de diámetro con sus dos extremos cortados de tal forma que las ventanas queden al ángulo de Brewster con respecto al eje del resonador (véase figura 3.11). Con ello se persigue un doble objetivo: tratar de evitar los efectos etalón, y además disminuir al máximo las pérdidas por reflexión. Sobre su parte superior, va soldado otro tubo de vidrio en el que se ha montado una llave de teflón para poder conectar la célula a una línea de vacío que facilite su llenado o vaciado. Las ventanas van pegadas a la célula con 'Araldite'. Para eliminar vapores que puedan interferir las medidas, después de pegar las ventanas, la célula se envuelve en una manta eléctrica y se somete a desgasificación durante 24 horas en una línea de vacío.

Para alojar la célula intracavidad se ha diseñado un soporte a medida, que va montado sobre una plataforma inferior dispuesta solidariamente sobre la base de la cavidad del láser de colorante. El apoyo se realiza sobre tres puntos para lograr mayor estabilidad, dos de los cuales se pueden regular en altura para permitir la orientación espacial de la célula y facilitar el alineamiento.



Cuando el láser opera en condiciones normales, al registrar una serie de espectros consecutivos se observa un desplazamiento continuo de la longitud de onda de su emisión. Esta deriva en frecuencias ha sido también observada por otros autores⁴⁸ y ha sido atribuida a la existencia de inhomogeneidades en la traza del láser, fundamentalmente las reflexiones aleatorias claramente visibles que las partículas de polvo en suspensión provocan en el haz intracavidad. Para eliminar el polvo del interior, el láser se ha hecho funcionar con la cavidad perfectamente cerrada, sellando incluso sus aberturas con cinta adhesiva. Además la cavidad se ha purgado introduciendo una corriente de nitrógeno proveniente de la evaporación del N_2 líquido contenido en un antiguo Dewar de 15 l de capacidad. Con esta corriente, convenientemente filtrada, una hora de purga resulta más que suficiente para que la traza del láser quede completamente libre de polvo. El sistema ha demostrado ser totalmente eficaz, ya que con él desaparece la deriva de la frecuencia del láser, proporcionando una mayor estabilidad a la emisión.

3.2. EL INTERFEROMETRO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

Como ya se expuso en el capítulo anterior, los sistemas experimentales para espectroscopía de Absorción Intracavidad que utilizan técnicas de banda ancha requieren algún método para analizar espectralmente la radiación emitida por el láser que contiene la muestra. Para realizar este cometido, en este trabajo se ha utilizado un espectrómetro por Transformada de Fourier, lo que sin duda representa la principal aportación original del mismo.

Se trata de un sistema comercial de la firma Nicolet, modelo 170-SX, que aunque inicialmente ha sido diseñado para trabajar en la región del IR, se puede adaptar sin grandes dificultades para trabajar también en la zona del visible. Este sistema consta esquemáticamente de tres bloques: en primer lugar el banco óptico, cuyo núcleo lo constituye el interferómetro de Michelson, donde se produce el interferograma de la radiación del láser. A continuación la señal producida en el detector atraviesa una etapa electrónica en la que se trata convenientemente para ser digitalizada, y en la que también se generan las señales eléctricas necesarias para controlar el interferómetro. Finalmente, un sistema computerizado con las aplicaciones y programas necesarios permite obtener el espectro a partir del interferograma digitalizado.

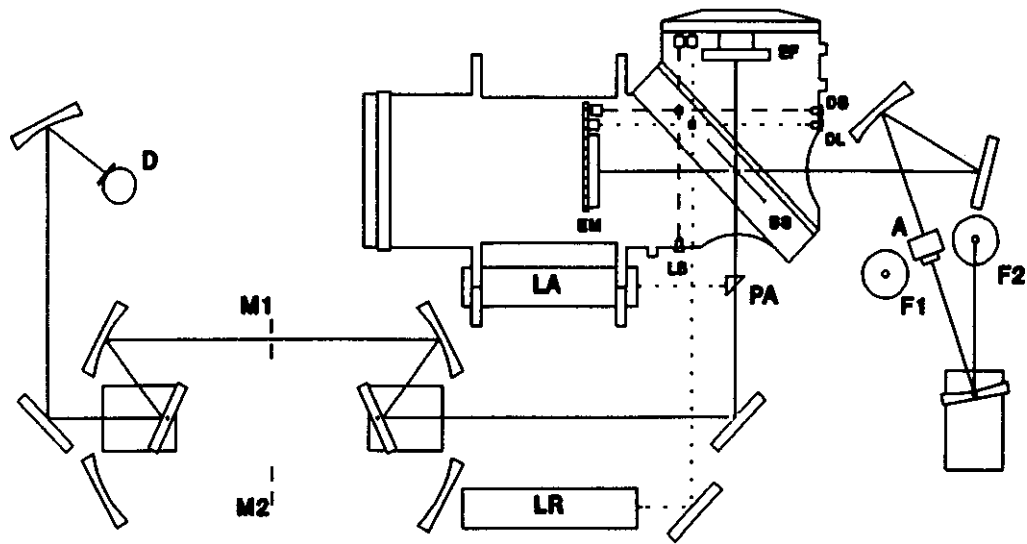
A continuación se describen más detalladamente cada una de las tres etapas.

3.2.1. El interferómetro.

El Nicolet 170-SX utiliza el interferómetro de la misma casa, modelo NIC-7001, cuyo esquema se representa en la figura 3.12. Consta realmente de tres interferómetros de Michelson distintos que desempeñan diferentes funciones.

El interferómetro central (representado con una línea continua en la figura) se utiliza para formar las interferencias en el haz de radiación de IR, el interferograma que posteriormente da lugar al espectro. Por ello emplea espejos de mayor diámetro, con el fin de aprovechar al máximo la débil señal que produce la lámpara de IR.

Existe un segundo interferómetro que se utiliza para generar paralelamente el interferograma de la radiación emitida por una fuente de luz blanca. Este interferómetro, representado con una línea de trazos en la figura, está ligeramente adelantado respecto al anterior, de manera que al desplazarse el espejo móvil alcanza antes el punto de diferencia de caminos ópticos nula. Como es bien sabido, el interferograma de una radiación blanca es un máximo muy estrecho, razón por la cual se utiliza como señal de disparo para iniciar la toma de muestras en el interferograma central, inmediatamente



LEYENDA

- | | |
|--|---|
| F1, F2 - Fuentes de Radiación IR | M1, M2 - Muestras |
| A - Apertura Variable | BL - Fuente de Luz Blanca |
| BS - Partidor de Haz | LD - Detector del Láser de He-Ne |
| EF - Espejos Fijos | LB - Detector de la luz Blanca |
| EM - Espejos Móviles | PA - Prisma de Alineamiento |
| LR - Láser de He-Ne de Referencia | D - Detector |
| LA - Láser de He-Ne de Alineamiento | |

Figura 3.12. Esquema del Interferómetro del Nicolet 170-SX (NIC-7001).

antes de que éste alcance su maximo central. Con este sistema se consigue que todos los interferogramas comiencen exactamente en el mismo punto, requisito imprescindible para poder promediar series de registros obtenidos sobre la misma muestra.

El tercer interferómetro, indicado con una línea de puntos en la figura, es el dispositivo utilizado por Nicolet para asegurar que los puntos muestreados del interferograma se encuentran equiespaciados en el eje de diferencia de caminos ópticos. En él se genera el interferograma de la radiación

proviniente de un láser de He-Ne, que como se sabe es una señal sinusoidal y por ello se utiliza como señal de referencia para la adquisición de datos en el interferograma de IR. El espejo móvil de este interferómetro se desplaza solidariamente con el del interferómetro central, de manera que, aunque la velocidad de ambos no sea muy uniforme, se consiguen intervalos en δ muy regulares para los instantes de muestreo. Esta precisión en la medida de distancias se traduce en una gran precisión en la determinación de frecuencias en el espectro transformado: el Nicolet 170-SX garantiza una precisión de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Por último, como veremos en el capítulo 5, el interferograma del láser de He-Ne se utiliza también como señal de sincronismo para controlar el resto de señales del interferómetro.

El interferómetro NIC-7001 posee dos láseres de He-Ne. El primero de ellos se denomina 'láser de referencia' y es el que genera el interferograma que se utiliza como señal de sincronismo. El segundo se denomina 'láser de alineamiento', ya que se utiliza como guía para poder alinear el interferómetro de IR. Para ello el haz de este láser se introduce en el interferómetro central a través de un prisma de cuarzo triangular, que se retira una vez finalizado el alineamiento del interferómetro para dejar libre el recorrido del haz de IR. Aunque este es el modo de operación normal para el que se ha diseñado el Nicolet, en realidad cualquiera de los dos láseres de He-Ne se puede utilizar como láser de referencia, sin más que colocar el detector en la posición adecuada.

Los espejos móviles de los tres interferómetros van montados sobre el mismo soporte, que se desplaza por la acción de un sistema de aire comprimido, guiado por dos barras de acero. Las barras deben estar perfectamente limpias para evitar que se produzcan irregularidades (movimientos de cabeceo, etc.) en el desplazamiento de los espejos. El recorrido de los espejos permite obtener una diferencia de caminos ópticos máxima de unos 16 cm, lo que proporciona una resolución máxima no apodizada de $0,06 \text{ cm}^{-1}$. La velocidad de desplazamiento de los espejos se puede variar desde la consola del equipo entre 0,0702 y 1,998 cm s⁻¹.

Para producir el movimiento de los espejos se ha utilizado un compresor de aire GAST que consigue una presión máxima de 10 kg/cm^2 . A la salida de éste se monta una torre de desecación para eliminar el vapor de agua atmosférico que pudiera llevar el aire. Sin embargo, este sistema no ha resultado ser completamente eficaz, puesto que dentro del mecanismo de barrido del Nicolet se llegaban a condensar gotas de agua que producían obturaciones en los conductos de aire, provocando que el movimiento de los espejos fuese irregular. Para evitar que se produjera esto, el aire que aspiraba el compresor se hizo burbujear previamente sobre nitrógeno líquido, introduciéndolo a través de una caña cilíndrica en un contenedor Dewar de 60 l de capacidad. De esta manera, el agua condensa y queda retenida en el N₂ líquido, y el aire seco se dirige hacia el compresor.

La adaptación del interferómetro Nicolet 170-SX para poder registrar espectros en la región del visible no ha entrañado dificultades importantes. En este sentido conviene recordar que la longitud de onda en la zona del visible es mucho menor que en el IR, por lo que el interferómetro requiere en esta región un alineamiento mucho más cuidadoso para evitar las posibles distorsiones que se acentúan al aumentar la frecuencia (en el próximo capítulo se tratarán con más detalle este tipo de distorsiones y su influencia en las formas de línea del espectro). Por el mismo motivo, un espejo de buena calidad para el IR puede no ser tan bueno en el visible, lo cual se manifiesta en una pérdida de contraste en el interferograma. Afortunadamente, los espejos del interferómetro Nicolet han demostrado ser eficientes también en el visible. Por otro lado, la principal ventaja por trabajar en esta región del espectro es que, a diferencia de lo que ocurre en IR, el agua no absorbe apreciablemente en el visible y por tanto no interfiere las medidas. Por ello, se puede trabajar perfectamente sin la cubierta del interferómetro, tan necesaria en IR para eliminar el vapor de agua atmosférico.

A la entrada del interferómetro se coloca un diafragma con un diámetro entre 0,5 y 2 mm para limitar la intensidad del haz de radiación proveniente del láser de colorante y con ello evitar que se produzcan fenómenos de saturación en el detector. A continuación el haz se dirige sobre el interferómetro central mediante dos espejos colocados sobre la bancada del Nicolet. Ambos están dotados de doble ajuste angular para facilitar el alineamiento del haz sobre el eje del interferómetro, aspecto de gran importancia para lograr un buen interferograma.

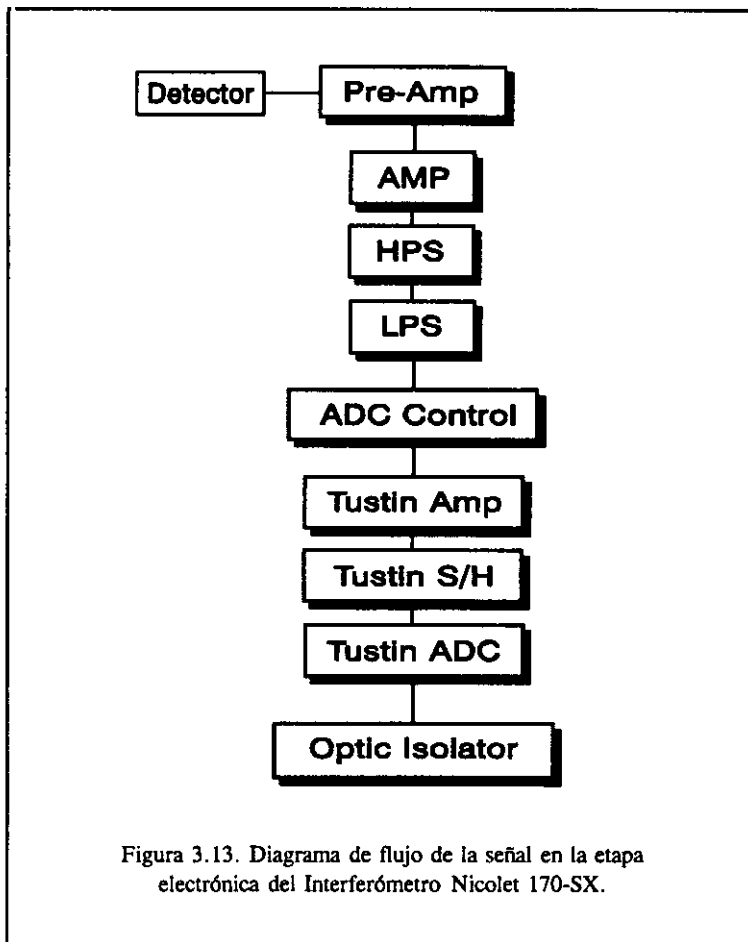
Como láser de referencia se ha utilizado el mismo que se utiliza para el alineamiento del interferómetro. Esto tiene la ventaja de que se puede utilizar el mismo espejo (el del interferómetro principal) para los dos láseres: el de He-Ne y el de colorante. Los dos haces viajan paralelos y próximos entre sí, ajustándose en la medida de lo posible al eje del interferómetro, con el fin de evitar, o al menos reducir al máximo, las distorsiones debidas al desalineamiento, cabeceo de los espejos, desplazamiento del espejo fuera de eje, etc, efectos que, como veremos visto, resultan más críticos en el visible. Con ello se consigue mejorar las formas de línea a la vez que aumenta la precisión en la medida de frecuencias.

El haz del láser de colorante modulado por el interferómetro de Michelson se conduce finalmente hacia el detector a través de los propios espejos del interferómetro, por el mismo camino que seguiría el haz de radiación IR. En el recorrido se coloca otro diafragma con el que se selecciona el haz principal entre todos los haces que se generan en las múltiples reflexiones producidas en las caras de las distintas láminas que componen el partidor de haz.

Como detector se ha utilizado un fotodiodo de silicio con un preamplificador que permite regular la ganancia de salida, en sustitución del detector para el IR original del interferómetro.

3.2.2. La etapa electrónica.

La señal generada en el detector atraviesa una serie de etapas electrónicas en las que se trata convenientemente para poder ser digitalizada y pasar al ordenador. El conjunto de todas estas etapas constituye el controlador NIC-7001P, cuyo esquema se muestra en la figura 3.13.



En primer lugar, la señal atraviesa un amplificador (AMP) y dos filtros. El primero de ellos es un filtro de paso alto (HPS) cuya frecuencia de corte se puede variar entre 10 Hz y 50 KHz. El segundo es un filtro de paso bajo (LPS) con una frecuencia de corte variable entre 250 Hz y 100 KHz. La combinación de ambos permite eliminar componentes extrañas ajenas a la modulación del interferograma, lo cual se traduce en una mejora de la relación S/N en el espectro. La elección de los valores óptimos para los filtros se establece en función de la relación directa que existe entre el rango de frecuencias del interferograma y el intervalo de frecuencias de la radiación emitida por la fuente, para una velocidad de barrido del espejo móvil determinada (ecuación [2.16]). En determinados casos se pueden seleccionar los filtros para eliminar parte de la modulación del

interferograma, lo cual implica filtrar también la radiación emitida por la fuente. Esto puede resultar ventajoso, por ejemplo, para evitar deformaciones en el espectro debidas a fenómenos de *aliasing*, cuando no se puede habilitar una frecuencia de muestreo suficientemente elevada.

A continuación, la señal del interferograma entra en una etapa denominada 'ADC Control', cuya función es generar todas las señales que gobiernan el funcionamiento del interferómetro a partir de los dos interferogramas auxiliares (láser de referencia y luz blanca). Algunas de ellas se pueden monitorizar externamente mediante un osciloscopio a través de los conectores que existen en el panel frontal del interferómetro, y sirven de gran ayuda a la hora de alinear el interferómetro. Las señales disponibles son:

- **LASA (LASer Analog):** Es la señal que recibe el detector del láser de He-Ne. Resulta fundamental para conseguir el alineamiento óptimo del interferómetro, en cuyo caso debe ser una señal sinusoidal de amplitud máxima. Durante el modo de operación normal del interferómetro, constituye la base para la construcción de las señales que gobiernan todo el proceso de adquisición de datos en el interferómetro.
- **LASD (LASer Digital):** Es la misma que la señal LASA, pero en forma de onda cuadrada. Cada vez que LASA supera un cierto umbral, LASD adquiere una tensión de +4 Voltios.
- **LASD INVERTED:** Es la misma que la señal LASD pero invertida.
- **SCLK (Sample CLock):** Es también una señal cuadrada que se obtiene a partir de LASD, cuya frecuencia coincide con la frecuencia de muestreo del interferómetro. Se utiliza para controlar el convertidor analógico/digital. Es también la señal que sirvió de partida para producir la modulación en el láser de colorante de forma sincronizada con el muestreo del interferómetro, según indica el montaje descrito en el capítulo 5.
- **SOS_A (Start Of Scan Analog):** Es la señal generada por el detector de la luz blanca. Cuando este interferómetro está alineado, tiene la forma de un pico muy intenso y estrecho.
- **SOS_D (Start of Scan Digital):** Es la misma que la señal SOS_A, pero en forma de onda cuadrada. Esta señal se utiliza para indicar el comienzo del interferograma de IR, dando paso al proceso de adquisición de datos.
- **FWD (ForWarD direction):** Esta señal toma un valor constante positivo cuando el espejo se desplaza en el sentido en que aumenta la diferencia de camino óptico. Cuando se mueve en sentido contrario, la señal vale cero, con lo que se interrumpe el proceso de muestreo del interferograma.

- **TKDA (TaKe DAta):** Esta señal es disparada por el pulso de SOS_D e indica el instante a partir del cual se inicia el proceso de adquisición de datos en el interferograma.
- **IR SIGNAL:** Es la señal que produce en cada momento el detector de IR. Se utiliza como señal de referencia para alinear la radiación emitida por la fuente de IR (en nuestro caso el haz del láser de colorante) al eje del interferómetro, aunque en este trabajo se utilizó preferentemente la amplitud del máximo del interferograma medido en la consola del ordenador.

Por último, la señal del interferograma entra en el convertidor analógico/digital (ADC). Se trata de un convertidor A/D de 15 bits de la casa Tustin, que está formado a su vez por tres tarjetas electrónicas. La primera es un nuevo amplificador (Tustin Amp); la segunda se denomina "Sampler & Holder" (Tustin S/H), y su misión es mantener la señal constante durante el intervalo de tiempo en el que se efectúa la medida. Finalmente se encuentra el convertidor (Tustin ADC), que es donde realmente se digitaliza el interferograma. Las señales que controlan el sincronismo del convertidor A/D han sido generadas también en el 'ADC Control'.

Existe una última etapa denominada "Optic Isolator", cuya función principal consiste en separar las señales eléctricas (y sus masas) producidas en el controlador NIC-7001P de la señal que se transmite a la interfase del ordenador. Para ello se utilizan unos dispositivos denominados aisladores ópticos. Estos dispositivos constan en esquema de un diodo electroluminiscente (LED) que se coloca junto a un fototransistor. Cualquier corriente que atraviese el LED produce una emisión de luz que es detectada por el fototransistor, que reproduce la corriente de entrada. De esta manera la señal se transmite sin ningún contacto eléctrico, libre de ruido (las dos partes operan con fuentes de alimentación independientes).

Por último, la señal digitalizada se transmite al ordenador a través de la interfase NIC-320 Interface, cuya función es además enviar señales desde el ordenador hacia el controlador NIC-7001P que permiten modificar el valor de determinados parámetros tales como los filtros, la velocidad del espejo móvil o la frecuencia de muestreo.

3.2.3. El sistema de tratamiento de datos.

La señal digitalizada del interferograma pasa al ordenador a través de la interfase NIC-320 para ser procesada y obtener el espectro transformado. Se trata de un sistema NIC-1280 Data System, desde el cual se puede gobernar todo el interferómetro, accesorios y periféricos.

El NIC-1280 utiliza un sistema operativo DEXTER/2 con dos unidades de disco CDC "Hawk", uno fijo y otro intercambiable que se utiliza normalmente como disco de trabajo, con una capacidad unitaria de $45,7 \cdot 10^6$ bits. El sistema se controla desde un teclado que lleva una impresora incorporada. Los interferogramas/espectros se visualizan en una pantalla gráfica. Opcionalmente se pueden imprimir en un plotter Zeta-8. En el panel trasero, el sistema dispone de dos puertas serie RS-232C para comunicaciones, con velocidades de transmisión programables entre 110 y 38.400 baudios.

Además de las utilidades para manejo de archivos del sistema operativo, el sistema incorpora un compilador FORTRAN que permite la realización de programas de tratamiento numérico de los archivos a medida de las necesidades de cada usuario.

El control del interferómetro se realiza a través de la aplicación FTIR, un paquete de rutinas diseñadas para llevar a cabo el registro de los interferogramas y su posterior tratamiento, incluyendo los procesos de apodización y de corrección de fase, así como el cálculo de la Transformada de Fourier para obtener el espectro. También dispone de rutinas para la representación de archivos en pantalla o para imprimirlos en el plotter.

Desde la aplicación FTIR, mediante la asignación de valores a determinadas variables, se puede seleccionar el valor de determinados parámetros del interferómetro tales como la velocidad del espejo móvil, los márgenes de los filtros, la ganancia de los amplificadores, el número de puntos de muestreo y el espaciado entre los mismos (es decir, la resolución de los espectros), etc.

Para la realización de espectros de absorción intracavidad en la zona del visible, se han utilizado en condiciones normales los parámetros que se muestran en la figura 3.14.

Como ya se ha indicado, el muestreo de los puntos del interferograma se lleva a cabo a partir de la señal (sinusoidal) del interferograma del láser de He-Ne de referencia. El sistema está capacitado para tomar un dato cada vez que esta señal pasa por cero. Sin embargo, la frecuencia real de muestreo viene dada por el parámetro SSP, cuyo valor indica cada cuántos 'ceros' del interferograma de He-Ne se deben saltar antes de proceder a muestrear la señal. La frecuencia de muestreo máxima se consigue haciendo que el sistema tome un dato cada vez que el interferograma de He-Ne pasa por cero ($SSP=1$).

Tamaño del archivo	FSZ=5632
Número de puntos muestreados	NDP=4096
Número de puntos para calcular la TF	NTP=8192
Número de ciclos de reloj entre muestreos	SSP=64
Velocidad del espejo ($v=1.1220 \text{ cm s}^{-1}$)	VEL=40
Filtro de paso alto ($f=10 \text{ KHz}$)	HPS=6
Filtro de paso bajo ($f=50 \text{ KHz}$)	LPS=6
Ganancia	GAN=1
Número de barridos (scans)	NSx=100

Figura 3.14. Relación de parámetros utilizados en el interferómetro Nicolet 170-SX.

Como es sabido, la resolución del espectro viene dada por el recorrido del espejo móvil del interferómetro de Michelson. Por consiguiente, existen dos maneras de conseguir una mayor resolución: aumentar el número de puntos del interferograma (parámetro NDP), o bien incrementar el espaciado entre puntos consecutivos, a base de aumentar el número de 'ceros' del interferograma de He-Ne entre muestras (parámetro SSP). En ambos casos el sistema debe aumentar el recorrido del espejo. El primer método tiene el inconveniente de que con un mayor número de puntos, el cálculo de la Transformada de Fourier requiere más operaciones, y por tanto, más capacidad de memoria del ordenador y más tiempo. En el segundo método, al disminuir la frecuencia de muestreo disminuye también, por efecto del *aliasing*, el ancho de banda reproducible del espectro. En virtud del teorema de Nyquist, la máxima frecuencia que se puede reproducir viene dada por $\nu_0 = \nu_{\text{He-Ne}}/\text{SSP}$. Cualquier radiación con una frecuencia superior a ésta experimenta sucesivos doblados a frecuencias ν_0 , $2\nu_0$, $3\nu_0$, etc., hasta mostrar una frecuencia aparente dentro de este intervalo.

En el presente trabajo, dado que la fuente de radiación es un láser de colorante con una anchura espectral del orden de 10 cm^{-1} , es posible reducir considerablemente la frecuencia de muestreo, siempre que la emisión del láser no coincida con una de las frecuencias de doblado. Por este motivo se ha seleccionado el mayor valor posible para el parámetro SSP (SSP=64), lo que supone un ancho de banda de $\nu_0=246,84 \text{ cm}^{-1}$, suficiente para que el perfil del láser aparezca en el espectro sin deformaciones, aunque a una frecuencia aparente distinta de la real. Si se conoce por cualquier método la frecuencia real del láser, no resulta complicado reconstruir el espectro original. Este método permite reducir al máximo el número de puntos del interferograma (NDP=4096) y por tanto simplificar el cálculo de la Transformada de Fourier.

Con la velocidad del espejo móvil seleccionada ($VEL=40 \Rightarrow v=1,1220 \text{ cm s}^{-1}$), y teniendo en cuenta que la frecuencia de la radiación emitida por el láser de He-Ne es de $\nu_{\text{He-Ne}}=15.798,00 \text{ cm}^{-1}$, es posible calcular mediante la expresión [2.16] la frecuencia del interferograma del láser de He-Ne:

$$f_{\text{He-Ne}} = 2v\nu_{\text{He-Ne}} = 35,5 \text{ KHz}$$

A partir de este dato, y teniendo en cuenta que con los parámetros seleccionados el sistema toma un dato cada 64 ceros del interferograma de He-Ne, se puede calcular la frecuencia real de muestreo:

$$\nu_0 = \frac{2f_{\text{He-Ne}}}{SSP} = 1,10 \text{ KHz}$$

Para completar el muestreo de los $NDP=4096$ puntos del interferograma, el espejo debe recorrer una distancia de 8,30 cm (7,4 s), o lo que es lo mismo, una diferencia de caminos ópticos de 16,6 cm. Este recorrido proporciona una resolución de $0,06 \text{ cm}^{-1}$.

Para trabajar con interferogramas de 4096 puntos, el tamaño mínimo de archivo que hay que definir en la aplicación FTIR es de $FSZ=5632$. El número de puntos recomendado para calcular la Transformada de Fourier (NTP) es el doble de NDP. Con este valor se consigue un llenado de ceros que proporciona un suavizado óptimo de los puntos del espectro.

Por otra parte, la frecuencia de emisión del láser de colorante corresponde a la zona del rojo/naranja, próxima a la del He-Ne, por lo que la frecuencia de su interferograma está también en torno a los 35 KHz. Conocido este dato, se han seleccionado los valores adecuados para los filtros de paso alto (HPS) y de paso bajo (LPS), con frecuencias de corte de 10 y 50 KHz respectivamente, una ventana que permite el filtrado de frecuencias extrañas sin afectar a la señal del interferograma.

Debido a que la señal del interferograma del láser de colorante es suficientemente intensa (incluso se han utilizado diafragmas para evitar que el detector se sature), se ha seleccionado un valor para la ganancia del amplificador de $GAN=1$, que en todos los casos ha resultado ser más que suficiente.

La técnica más comunmente empleada para aumentar la relación S/N de un espectro (o en general de cualquier señal) consiste en realizar varias medidas de la misma señal y sumarlas. La señal aumenta linealmente con el número de barridos, mientras que la componente de ruido aleatorio promedia a cero. En definitiva la relación S/N del interferograma, y en consecuencia también la del espectro, aumenta con la raíz cuadrada del número de barridos.

Una característica importante del ordenador NIC-1280 es que las unidades mínimas de información están formadas por palabras de 20 bits. Este tamaño resulta el compromiso ideal entre precisión en los datos y eficiencia en el gestionamiento de la memoria. Ahora bien, puesto que cada punto del interferograma muestreado por el convertidor A/D contiene 15 bits de información, al sumar más de 32 interferogramas se podría llegar a provocar un rebosamiento (overflow). Para evitarlo, el Nicolet 170-SX trabaja en doble precisión (40 bits) en los primeros 1024 puntos del interferograma, con lo que se pueden llegar a acumular más de 33 millones de barridos, lo cual es más que suficiente para cualquier experimento práctico. En los puntos más alejados del punto de diferencia de caminos ópticos nula la amplitud de la señal es mucho menor y por tanto se puede trabajar perfectamente en precisión sencilla.

3.3. TRATAMIENTO DE LOS INTERFEROGRAMAS. CALCULO DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER.

Una vez que se ha registrado el interferograma y éste reside ya en la memoria del Nicolet, se le somete a un tratamiento con vistas a obtener el espectro final del láser. Dicho tratamiento incluye cuatro etapas fundamentales:

- i) La transmisión de los interferogramas desde el Nicolet a un ordenador personal PC compatible en el que residen las aplicaciones para el tratamiento del interferograma.
- ii) La conversión de los archivos obtenidos en el Nicolet al formato de la aplicación con que van a ser analizados, denominada Spectra-Calc.
- iii) La eliminación de los efectos etalón del láser característicos de las técnicas ICLAS mediante el filtrado del interferograma.
- iv) Finalmente, el cálculo de la Transformada de Fourier del interferograma para obtener el espectro, que conlleva la corrección del eje de abscisas del espectro y el cálculo de la frecuencia real del láser.

A continuación se describen con más detalle cada una de estas etapas.

3.3.1. Transmisión de archivos del Nicolet al PC.

El primer paso consiste en transferir los interferogramas obtenidos en el interferómetro del Nicolet a un ordenador personal PC compatible. Esto se realiza con el fin de aprovechar la extensa variedad de rutinas para tratamiento de espectros que se han desarrollado en este tipo de sistemas. Además, el soporte magnético en diskettes estándar de 3½ ó 5¼ pulgadas resulta mucho más versátil y la información se puede transportar así más fácilmente si se desea trabajar con los mismos archivos en cualquier otro sistema. Pero antes de poder llevar a cabo la transmisión de los interferogramas a un PC es necesario un conocimiento previo de la organización de los archivos en el Nicolet.

En primer lugar, la información se guarda en los discos CDC "Hawk" en grupos de 352 palabras de 20-bits denominados sectores. El primer sector de cada archivo FTIR (ya sea interferograma o espectro) grabado en el disco de almacenamiento del Nicolet mediante el comando 'PDx', está formado por una cabecera denominada "File Status Block" (FSB), que contiene información acerca

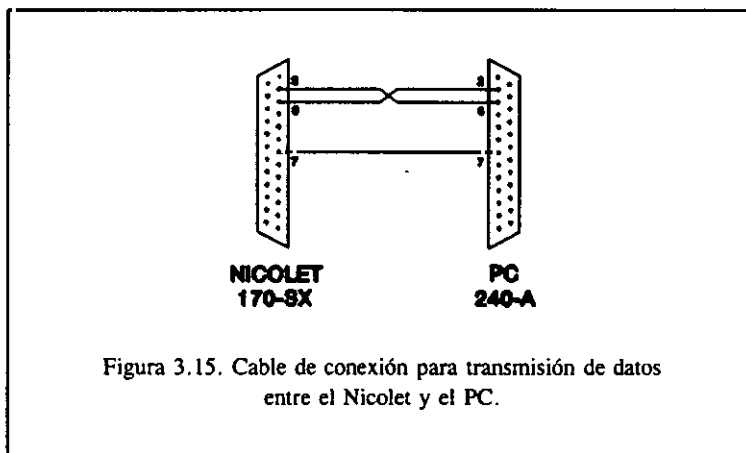
de los parámetros con los que fué registrado el interferograma. En el Apéndice II se muestra la estructura del FSB. El segundo dato del FSB es un parámetro de control: Un valor de 342225 (decimal) ó 1234321 (octal) identifica un archivo Nicolet FTIR.

A continuación del FSB, comenzando por el segundo sector del archivo, se encuentran almacenados secuencialmente uno tras otro todos los puntos del interferograma. Los puntos se graban en el disco utilizando un formato de coma flotante especial, de manera que cada uno de ellos ocupa una sola palabra de memoria. Para obtener su valor real se emplea la fórmula:

$$\text{valor real} = SCL \cdot \text{contenido de memoria} \cdot 2^{(EXP-19)} \quad [3.1]$$

donde *EXP* es un exponente cuyo valor se encuentra en la sexta entrada del FSB, y *SCL* es un factor de escala que vale 640 para interferogramas, 100 para espectros de transmitancia y 1 para el resto de archivos.

La conexión física entre el Nicolet y el PC se realiza mediante un cable con dos conectores Canon de 25 patillas que se conecta por un lado a la puerta RS-232 'B' del Nicolet, y por el otro a la puerta serie COM1 del PC. Tres hilos son suficientes si no se van a chequear las señales RS-232, teniendo en cuenta que la patilla número 2 de cada uno de los conectores (Send Data) se debe conectar a la tercera del contrario (Receive Data). En la figura 3.15 se muestra el esquema del cable utilizado.



El primer paso para efectuar la transmisión consiste en configurar la velocidad de transmisión de la puerta serie del Nicolet. Para ello se ha empleado la rutina RSCONF, escrita en lenguaje FORTRAN a partir de otra rutina similar del sistema, y cuyo listado se presenta en el Apéndice III. Por su parte, la configuración de la puerta serie del PC se realiza fácilmente por *software* desde el propio programa de transmisión.

Para la transmisión de los archivos al PC se ha utilizado el programa FILMOV, incluido en el paquete del sistema operativo DEXTER/2, el cual permite el envío de datos a través de cualquiera de las dos puertas serie RS-232 para comunicaciones. Para la parte del PC se han desarrollado los programas adecuados para recibir por la puerta serie COM1 los archivos enviados por el Nicolet.

La aplicación FILMOV utiliza el protocolo de comunicaciones NICL (Nicolet Inter-computer Communications Link). Se trata de un protocolo desarrollado por Nicolet adaptado a comunicaciones asíncronas que proporciona una transmisión segura, prácticamente libre de errores. La transmisión en serie estándar se realiza mediante palabras de 8 bits. Por ello, el protocolo Nicolet empaqueta los datos a enviar, de forma que cada dos palabras de 20 bits se transmiten como 5 palabras de 8 bits.

La información contenida en el archivo se transmite dividida en mensajes. Cada mensaje consta de una cabecera de 4 *bytes* seguida opcionalmente por un bloque de datos con una longitud máxima de 255 *bytes*. La estructura del mensaje se muestra en la figura 3.16.

Todos los mensajes enviados deben tener una confirmación por parte de la estación receptora, ya sea positiva o negativa. La comprobación de la integridad del mensaje recibido se realiza mediante los *bytes* de chequeo o de verificación (Check-Sum) que se envían tanto en la cabecera como en el bloque de datos. El receptor debe calcular los *bytes* de chequeo a partir de la información recibida y compararlos con los *bytes* de chequeo recibidos. Si son idénticos, la transmisión fue correcta. Si por el contrario ambos no coinciden, se envía un reconocimiento negativo al emisor para que éste proceda a retransmitir el mensaje. Con este método se garantiza una completa fiabilidad en los datos transmitidos.

Cuando se trasmite un archivo Nicolet (ya sea FTIR o de otro tipo) a través de la rutina FILMOV, el primer bloque de datos que se envía es el "File Dir Info". Se trata de un mensaje de 20 *bytes* que contiene empaquetada cierta información acerca del archivo, como puede ser su nombre y su fecha de creación.

Para poder recibir en el PC los archivos enviados por el Nicolet, en el presente trabajo se ha desarrollado la aplicación FILGET para PC. Se trata de un programa escrito en lenguaje BASIC que interpreta el protocolo NICL y reconstruye los archivos Nicolet FTIR a partir de los mensajes recibidos. Paralelamente se ha desarrollado también el programa FILPUT, que permite enviar archivos al Nicolet desde el PC utilizando el mismo protocolo. Los listados de ambos programas se presentan en el Apéndice IV.

La transmisión de archivos en ambos sentidos se ha realizado utilizando un ordenador Inves PC 240-A (PC-AT compatible), aunque los programas deben ser igualmente ejecutables en cualquier

Protocolo NICL

- **SOH (Start Of Header):** Es el primer byte de cada mensaje. Debe ser el carácter ASCII 001 (CTRL-A) ó 129.
- **MTC (Message Type Code):** Es el código de tipo de mensaje. Su valor puede ser:
 - Un carácter ASCII "A", indica que se va a transmitir un texto en formato ASCII.
 - Un carácter ASCII "B", indica que se transmitirán datos binarios de 8 bits.
 - Un carácter ASCII 002 (STX) indica que los datos que se van a transmitir son del mismo tipo que los enviados en el mensaje previo.
 - Un carácter ASCII 003 (ETX) es un indicativo de que el mensaje que se va a transmitir es el último mensaje del presente archivo.
 - Un carácter ASCII 004 (EOT) indica el final de la transmisión. Es siempre el último mensaje transmitido por el emisor.
 - Un carácter ASCII 025 (NAK) es enviado por la estación receptora para indicar un reconocimiento negativo al último mensaje recibido.
- **DBC (Data Block Cont):** Es el contador de bytes que existen en el Bloque de Datos que se transmite a continuación. Su valor está comprendido entre 0 y 255. Si el byte DBC vale cero, el mensaje está formado exclusivamente por los cuatro bytes de la cabecera y no se envía bloque de datos a continuación.
- **HCS (Header Checksum):** Es un byte de chequeo cuyo valor es la suma de los tres bytes anteriores, truncada a 8 bits.

A continuación si DBC es distinto de cero, el mensaje continúa con la transmisión de:

- El Bloque de Datos, con tantos bytes como indique el DBC.
- **DCSH (Data Block Binary Checksum):** Es un byte de chequeo del bloque de datos. Es el byte más significativo de la suma binaria de todos los bytes del bloque de datos, truncada a 16 bits.
- **DCSL (Data Block Binary Checksum):** Es un byte de chequeo del bloque de datos. Es el byte menos significativo de la suma binaria de todos los bytes del bloque de datos, truncada a 16 bits.

Figura 3.16. Estructura de los mensajes en el protocolo FILMOV.

modelo de PC. La única precaución digna de mencionar es que, al utilizar un cable de sólo tres hilos, no se dispone de control de las señales estándar RS-232 y por tanto se debe ejecutar en primer lugar el programa en la estación receptora, para que ésta esté lista para recibir los datos cuando éstos comiencen a llegar. La aplicación se puede mejorar en este sentido si fuera necesario.

3.3.2. Conversión de archivos a formato Spectra-Calc.

Todo el tratamiento numérico de los interferogramas, incluyendo el cálculo de la Transformada de Fourier, se ha realizado en el PC utilizando la aplicación "Spectra-Calc". El *software* de Spectra-Calc es un paquete de aplicaciones diseñado especialmente para controlar el funcionamiento de los interferómetros por Transformada de Fourier de la casa BOMEN. También incluye una excelente aplicación para el tratamiento de interferogramas y/o espectros. El paquete completo incorpora además un intérprete de Array-Basic, un lenguaje muy similar al BASIC orientado especialmente al tratamiento numérico de secuencias o *arrays* de datos (un interferograma o espectro es realmente un *array* de datos).

Con el fin de poder utilizar esta aplicación con los interferogramas obtenidos con el Nicolet, es necesario transformar la estructura de datos de éstos y adaptarlos a algún formato inteligible para Spectra-Calc. Desgraciadamente, a pesar de que el propio Spectra-Calc incluye la posibilidad de

1. Número de puntos.
2. Abcisa del primer punto.
3. Abcisa del último punto.
4. Tipo de unidades en el eje de abcisas:

0 = Unidades Arbitrarias	6 = Hz
1 = cm^{-1}	7 = KHz
2 = Micras	8 = MHz
3 = Nanometros	9 = Unidades de masa
4 = Segundos	10 = Partes por millón
5 = Minuto	255 = Doble interferograma
5. Tipo de unidades en el eje de ordenadas:

0 = Unidades Arbitrarias	5 = Volts
1 = Interferograma	6 = Grados
2 = Absorbancia	128 = Transmisión
3 = Kubelka-Munk	129 = Reflectancia
4 = Cuenta por minuto	
6. Resolución.
7. Abcisa del primer punto
8. Abcisa del segundo punto
- ...
- n. Abcisa del último punto

Figura 3.17. Estructura de un archivo ASCII-Spectra Calc.

conversión mutua con múltiples formatos de archivos obtenidos con distintos modelos de interferómetros comerciales, incluidos varios modelos de Nicolet, no contempla el modelo 170-SX. Por ello, en el presente trabajo se ha desarrollado en lenguaje BASIC la aplicación NIC-SC para PC. Dicha aplicación permite traducir un archivo Nicolet, tal como se ha recibido con la aplicación FILGET, a formato ASCII de Spectra-Calc cuya estructura es sencillamente una disposición secuencial de datos ordenados en la forma que se presenta en la figura 3.17. El apéndice V contiene el listado del programa NIC-SC.

Una utilidad interna de Spectra-Calc (Import File/ASCII) permite convertir posteriormente los archivos desde este formato ASCII al verdadero formato Spectra-Calc.

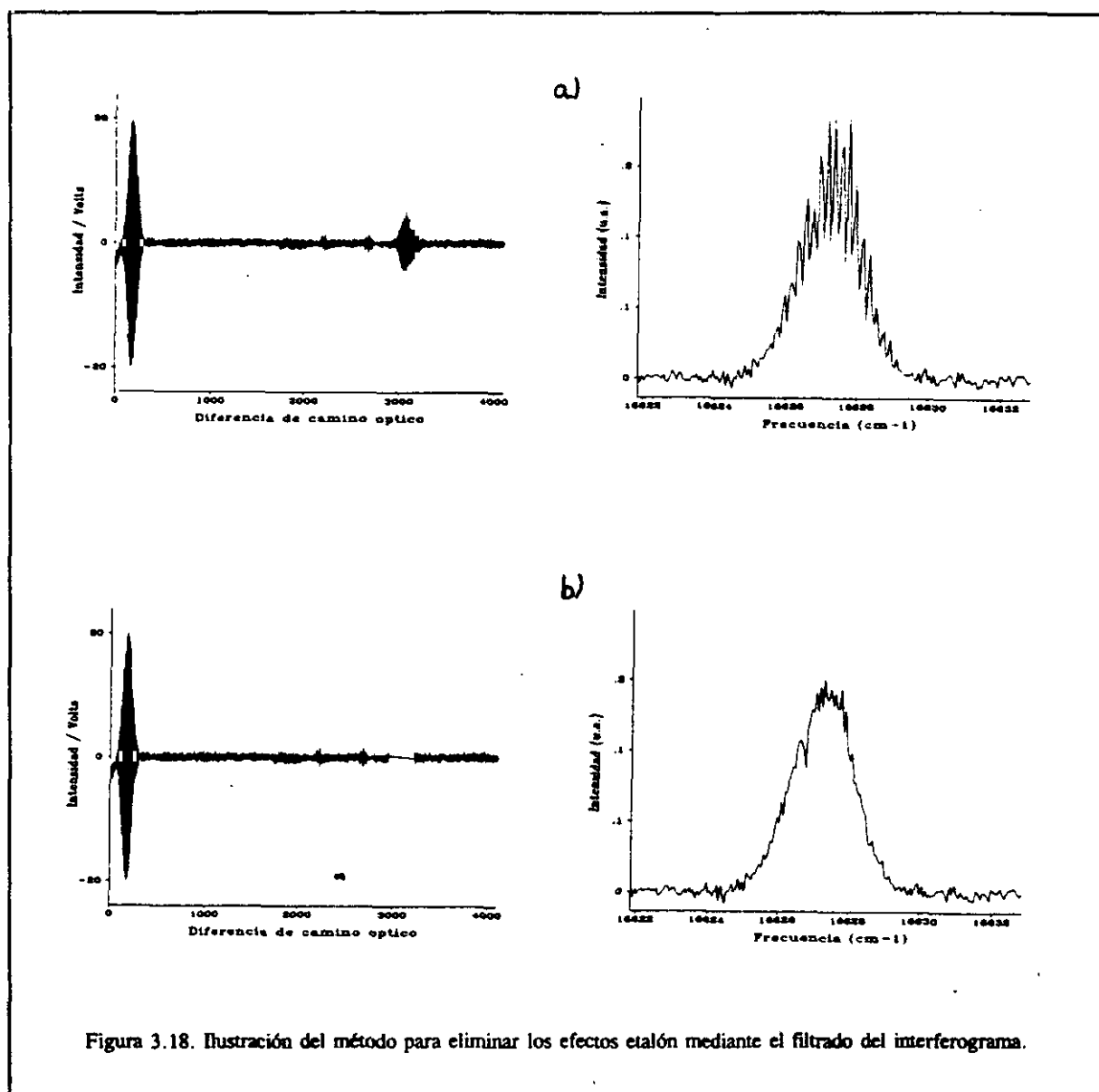
3.3.3. Eliminación de Efectos Etalón.

En el capítulo anterior ya se adelantó cómo la espectroscopía por Transformada de Fourier es capaz de eliminar el problema de los efectos etalón, la principal limitación de la Absorción Intracavidad. La técnica es de sobra conocida puesto que se utiliza a menudo para eliminar la modulación que acompaña al espectro de IR, provocada por las reflexiones internas en las paredes de la célula.

Puesto que los efectos etalón producen una modulación sinusoidal que se extiende por todo el espacio de frecuencias, en el espacio conjugado de Fourier la información correspondiente se encuentra localizada en un estrecho intervalo. Efectivamente, siempre que aparecen efectos etalón en el espectro, el interferograma presenta un patrón característico con una serie de máximos y mínimos, de apariencia muy similar a los del punto de diferencia de caminos ópticos nula, pero generalmente menos intensos. Su posición en el interferograma se puede determinar fácilmente considerando el desfase debido a la diferencia de caminos ópticos que existe entre dos haces consecutivos que emergen del etalón (para incidencia normal, $2nd$). Puesto que la distancia entre los puntos muestreados del interferograma viene dada por la relación $SSP / (2\nu_{He-Ne})$, el desfase entre el máximo del interferograma y el máximo correspondiente a los efectos etalón, referido a número de puntos muestreados en el interferograma, viene dado por la expresión:

$$N = \frac{4nd \nu_{He-Ne}}{SSP} \quad [3.2]$$

La técnica para eliminar los efectos etalón, como también se ha adelantado ya, consiste en realizar un filtrado sobre el interferograma, en aquella región o regiones en las que se localiza la información sobre las interferencias. Para ello se ha desarrollado en el presente trabajo la aplicación ETALON.AB, cuyo listado se incluye en el Apéndice VI. Es un programa sencillo escrito en lenguaje



Array-Basic de Spectra-Calc que permite seleccionar de forma interactiva una región del interferograma, y marcar sobre la pantalla los puntos extremos del intervalo a truncar. Posteriormente, el mismo programa traza una línea recta entre ambos puntos, eliminando la serie de máximos y mínimos que dan lugar a la modulación que aparece en el espectro.

En la figura 3.18 se trata de poner de manifiesto las posibilidades de esta técnica. En la figura a) se muestra el interferograma obtenido experimentalmente de la radiación emitida por el láser de colorante que se ha empleado en el presente trabajo; junto a él se encuentra el espectro que se consigue calculando directamente la Transformada de Fourier (utilizando una función de apodización

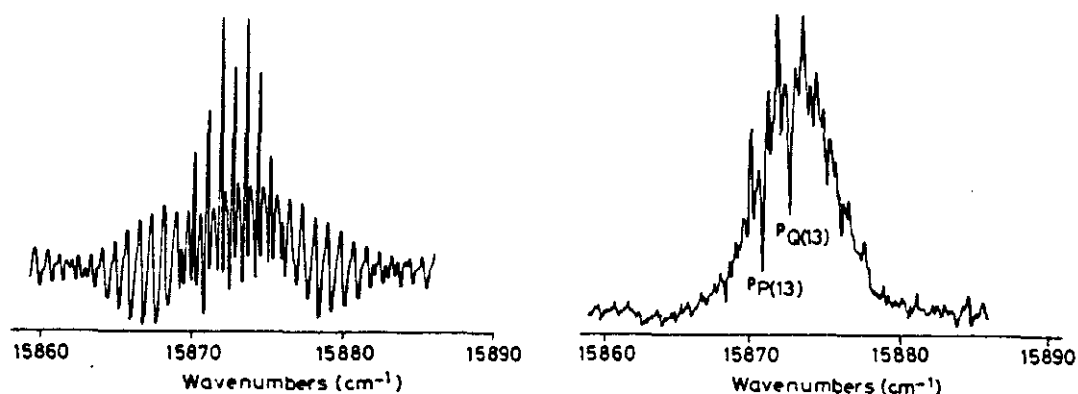


Figura 3.19. a) Espectro ICLAS del O_2 con la presencia de efectos etalón, y b) el mismo espectro tras eliminar estos efectos muestra dos líneas de la banda (2-0) del sistema $b-X$.

de Happ-Genzel). En la figura b), el interferograma se ha truncado para eliminar el máximo que aparece. El resultado es un espectro en el que se ha podido eliminar la modulación característica de los efectos etalón.

Este método no afecta significativamente a la relación S/N del espectro, siempre que los puntos que se eliminan no correspondan al máximo central del interferograma, donde la amplitud del interferograma es mayor, y por lo tanto su peso en el cálculo de la Transformada de Fourier es también mucho mayor. Al contrario, la técnica puede aportar resultados tan espectaculares como el que se muestra en la figura 3.19, en la cual se puede observar que al eliminar los efectos etalón aparecen unas bandas correspondientes al espectro de absorción del oxígeno que anteriormente estaban ocultas por la modulación que presentaba el espectro.

3.3.4. Cálculo de la Transformada de Fourier y obtención del espectro.

Una vez que se han eliminado los efectos etalón se deben efectuar los procesos de apodización, corrección de fase, el cálculo de la Transformada de Fourier para obtener el espectro y, finalmente, la corrección del eje de frecuencias que aparece doblado por efecto del *aliasing*. Todos estos pasos

se realizan en el programa FT-ICLAS.AB, desarrollado en lenguaje Array-Basic, y cuyo listado se presenta en el Apéndice VII.

a) Cálculo de la Transformada de Fourier.

El comando que calcula el espectro a partir del interferograma dentro de la aplicación Spectra-Calc (I-Compute) utiliza una función de apodización triangular. Con el fin de poder implementar además la utilización de la función de apodización de Happ-Genzel, se ha desarrollado una pequeña rutina que previamente multiplica el interferograma por dicha función de apodización. Seguidamente el programa realiza el cálculo de la TF expandiendo el interferograma hasta el doble de su longitud original mediante el llenado de ceros. Por último, se convierte el tipo de archivo Spectra-Calc de interferograma a espectro, cambiando las unidades de los ejes de coordenadas a cm^{-1} .

b) Corrección del eje de frecuencias: *Aliasing*.

En el interferómetro por TF Nicolet 170-SX, la frecuencia de muestreo viene dada, como ya hemos visto, por el parámetro SSP. Cuando se utiliza un parámetro $\text{SSP}=64$, según el teorema de Nyquist, el ancho de banda del interferómetro queda reducido al intervalo comprendido entre 0 y $\nu_{\text{He-Ne}}/\text{SSP}=246,84 \text{ cm}^{-1}$. Por consiguiente, cualquier radiación con una frecuencia superior a ésta experimentará sucesivos doblados por efecto del *aliasing*, hasta mostrar una frecuencia aparente dentro de este intervalo.

La emisión del láser de colorante posee una anchura espectral aproximada de 10 cm^{-1} . Por tanto, a menos que la frecuencia de emisión del láser coincida con alguna de las frecuencias de doblado, el espectro que se obtiene es una reproducción exacta del perfil espectral del láser, pero con el eje de frecuencias desplazado. En todo caso, si el número de doblados producidos fuese impar, el espectro aparecería con el eje de frecuencias invertido.

Para reconstruir el espectro original es necesario situar correctamente el intervalo obtenido y, para lograrlo, es preciso averiguar la frecuencia real de cualquiera de sus puntos. Lo más fácil es medir la frecuencia real de emisión del láser de colorante. Para ello, después de sintonizar el láser a la frecuencia deseada, se realiza un espectro en el Nicolet con el parámetro $\text{SSP}=1$. Con este valor, la frecuencia de doblado es la del propio láser de He-Ne, $15.978,002 \text{ cm}^{-1}$. La emisión del láser cuando se utiliza Rodamina 6G o DCM como colorantes debe estar próxima a esta frecuencia. A veces es posible distinguir a simple vista, por el color del láser, si su frecuencia es mayor o menor que la del He-Ne. Si la emisión es más anaranjada o amarilla que la del He-Ne, la frecuencia es claramente

mayor y en consecuencia se habrá producido un sólo doblado, por lo que es fácil determinar la frecuencia real.

Cuando el láser de colorante emite a una frecuencia muy próxima a la del He-Ne no es posible discernir cual de las dos frecuencias es mayor. Entonces el procedimiento para averiguarlo, si no se dispone de ningún instrumento de medida apropiado, consiste en variar la frecuencia del láser de colorante en un sentido conocido, por ejemplo seleccionando una frecuencia más alta. Es fácil saber en que sentido evoluciona la frecuencia del láser de colorante ya que al girar el tornillo que desplaza la cuña de sintonía, la respuesta es siempre en el mismo sentido, que será ascendente o descendente según sea la colocación de la cuña. Después se registra un nuevo espectro en el Nicolet y se observa en qué sentido ha evolucionado la frecuencia. Si la evolución ha seguido el mismo sentido que la frecuencia del láser, entonces la frecuencia del espectro coincide con la frecuencia real. Si por el contrario, al desplazar el láser de colorante hacia mayores frecuencias se produce un corrimiento en el espectro hacia el rojo, o a la inversa, es evidente que se ha producido un doblado en el espectro, lo cual indica inequívocamente que la frecuencia del láser está por encima de la del He-Ne. En este caso la frecuencia real del láser se obtiene fácilmente "desdoblando" el espectro, aplicando la expresión

$$\nu_{\text{láser}} = \nu_{\text{He-Ne}} + (\nu_{\text{He-Ne}} - \nu_a) \quad [3.3]$$

donde ν_a es la frecuencia aparente del láser en el espectro. Obviamente, trabajando con SSP=1 no se puede producir más que un doblado, puesto que el siguiente intervalo corresponde ya a la zona del UV.

Conociendo la frecuencia real del láser de colorante, es posible reconstruir el espectro original a partir de un espectro registrado con el parámetro SSP=64. Esta operación se realiza en la rutina final del programa FT-ICLAS y con ella se recompone el eje x para que refleje el intervalo de frecuencias real del espectro.

Puesta a punto del Espectrómetro FT-ICLAS

Con el sistema experimental descrito en el capítulo anterior se ha registrado una serie de espectros de puesta a punto, tomando como muestra el oxígeno atmosférico. Estos primeros espectros proporcionan información acerca de la sensibilidad del espectrómetro FT-ICLAS, y permiten efectuar comparaciones con otros sistemas similares descritos en la bibliografía.

También se incluye en el presente capítulo un estudio de la influencia que ejercen distintos parámetros experimentales sobre la sensibilidad del espectrómetro, así como en la relación S/N de los espectros. Estos estudios, realizados también con el oxígeno atmosférico como muestra, nos han permitido establecer las condiciones experimentales óptimas para la obtención de los espectros.

Debido a su importancia cuando se trabaja en la región del visible, se ha dedicado un apartado especial al estudio de las distorsiones experimentales que pueden afectar al interferograma y sus efectos sobre los espectros. La ilustración de dichos efectos se llevará a cabo mediante una serie de figuras obtenidas de manera teórica y, en aquellos casos en los que ha sido posible, mediante espectros obtenidos experimentalmente.

4.1. LOS PRIMEROS RESULTADOS.

Las primeras pruebas del espectrómetro presentado en el capítulo anterior, encaminadas a ilustrar tanto las posibilidades como las limitaciones prácticas del mismo, se han llevado a cabo sobre el espectro de la molécula de oxígeno. La elección de esta molécula se ha realizado en base a dos razones fundamentales. En primer lugar, porque se trata de una molécula fácilmente asequible, que además presenta un espectro de absorción débil en la región del visible en torno a 15.900 cm^{-1} , dentro del rango de sintonización del láser de colorante (próxima al máximo de la curva de ganancia de la Rodamina 6G). Y en segundo lugar, probablemente como consecuencia de lo anterior, por ser la molécula que más se ha estudiado mediante técnicas ICLAS desde que Bray *et al.*³⁰ presentaran por primera vez su espectro en 1.977, motivo por el cual existe una gran cantidad de datos en la bibliografía con los cuales poder comparar nuestro sistema experimental.

Dada la abundancia natural del oxígeno en la atmósfera, es posible registrar su espectro ICLAS sin necesidad de utilizar ninguna célula intracavidad. Esto supone una gran ventaja adicional: al no existir célula, tampoco existen ventanas intracavidad, con lo que se reduce el número de elementos que pueden producir efectos etalón.

En la figura 4.1 se muestra uno de los primeros espectros de Absorción Intracavidad obtenidos con el espectrómetro descrito. En este caso, la energía de bombeo para el láser de colorante procedía de un láser iónico de Ar^+ Spectra Physics modelo 164. Como colorante se utilizó una disolución de Rodamina 6G en una mezcla de etanol y etilenglicol. Los parámetros seleccionados en el espectrómetro por TF son los que se indicaron en el capítulo anterior (apartado 3.2.3), con una resolución de $0,06\text{ cm}^{-1}$. Las absorciones que se pueden observar corresponden a las líneas $^{\text{P}}\text{P}(11)$ y $^{\text{P}}\text{Q}(11)$ de la transición electrónica $b\ ^1\Sigma_g^+(v'=2) \leftarrow X\ ^3\Sigma_g^-(v''=0)$ de la molécula de O_2 , que aparecen respectivamente a $\nu_1=15.861,65\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2=15.863,58\text{ cm}^{-1}$ (un estudio más detallado de esta transición se presentará en el capítulo 6).

Sobre la figura anterior se puede estimar que para la transición $^{\text{P}}\text{P}(11)$ la cantidad de radiación absorbida por la muestra es de un 42,1 %. Esta estimación se ha realizado trazando a mano una "línea base" sobre el perfil del láser para determinar el valor de la intensidad del láser en ausencia de absorción. Este procedimiento, aunque según se comentó en el capítulo 2 conduce a resultados con una cierta imprecisión, es perfectamente válido para obtener una idea del orden de magnitud de la sensibilidad que se obtiene con este interferómetro.

El valor del coeficiente de absorción para dicha transición medido por Atmanspacher *et al.*⁹³ es de

$$\kappa = (1,36 \pm 0,14) \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$$

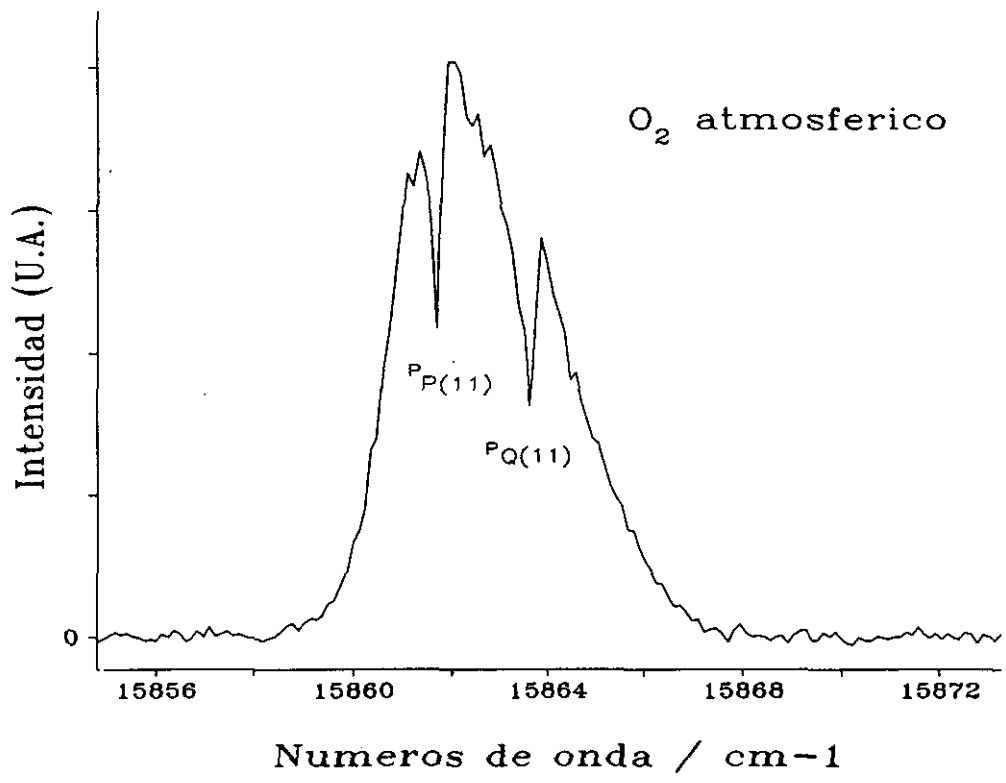


Figura 4.1. Espectro ICLAS de la transición $b^1\Sigma_g^+(\nu'=2) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(\nu''=0)$ del oxígeno atmosférico.

Para conseguir una absorción similar mediante técnicas de absorción convencionales, en las mismas condiciones experimentales, sería necesario un recorrido a través de la muestra de ¡ 40 km !. Babcock y Herzberg¹³⁰ observaron esta transición utilizando recorridos de hasta 100 km sobre la atmósfera. También los investigadores de la NASA Miller *et al.*¹³⁸ consiguieron medirla utilizando una célula multipaso de 25 m, introduciendo oxígeno a presión y consiguiendo recorridos entre 300 y 600 m.

Estos datos demuestran la extraordinaria sensibilidad de las técnicas intracavidad, en las cuales el mismo espectro se ha obtenido con tan sólo un recorrido de la muestra de 36 cm, lo que supone una magnificación con respecto a las técnicas convencionales de

$$\xi = 1,1 \cdot 10^5$$

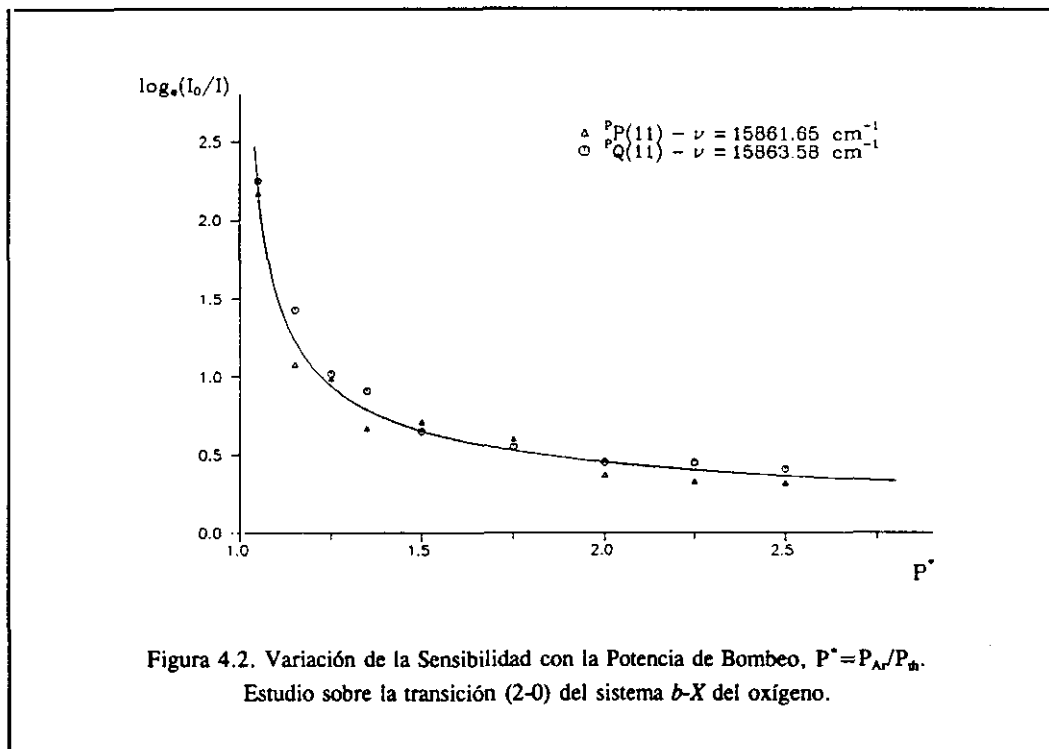
4.2. ESTUDIO DE LOS PARAMETROS QUE AFECTAN A LAS TECNICAS ICLAS.

Tomando como base las dos transiciones del oxígeno observadas en el apartado anterior, se ha llevado a cabo un estudio de los parámetros experimentales que afectan a la sensibilidad de la técnica, con el doble objetivo de establecer las condiciones experimentales óptimas de trabajo y, al mismo tiempo, comprobar si estos parámetros afectan al sistema de igual forma que a otros montajes ICLAS descritos en la bibliografía.

4.2.1. Variación de la sensibilidad con la potencia de bombeo.

En primer lugar se ha investigado cómo puede afectar la energía de bombeo a la sensibilidad del espectrómetro de Absorción Intracavidad. Para ello se ha dispuesto el montaje experimental descrito en el capítulo anterior (figura 3.1), utilizando como fuente de bombeo el láser de Ar^+ modelo 164 de Spectra Physics, con un resonador de aluminio, emitiendo en modo multilínea.

Los espectros se han registrado promediando un total de 100 interferogramas acumulados, con una resolución espectral de $0,06 \text{ cm}^{-1}$. La potencia de bombeo del láser de Ar^+ se ha variado entre 2,1 y 5 W, siendo la potencia umbral para que se produzca la emisión del láser de colorante de



$P_{th}=2,0$ W. Los resultados obtenidos se resumen en la figura 4.2, en la que se ha representado la magnitud de las absorciones, $\log_e(I_0/I)$, frente a la potencia de bombeo P^* , medida como el cociente entre la potencia emitida por el láser de Ar^+ y la potencia umbral ($P^*=P/P_{th}$). La línea continua es el resultado del ajuste de los puntos experimentales a una función exponencial.

Como se puede apreciar en la mencionada figura, al operar el láser de colorante en condiciones próximas al umbral de oscilación ($P^* \rightarrow 1$), la sensibilidad de la técnica aumenta extraordinariamente, disminuyendo al aumentar la potencia de bombeo. Sin embargo, cuando se trabaja muy cerca del umbral, el láser se hace mucho más inestable, lo que da lugar a que se produzcan fluctuaciones en la intensidad emitida y alteraciones en el perfil espectral que conducen a una degradación de la relación S/N y, consecuentemente, a una disminución de la sensibilidad. Todo ello viene provocado sin duda por el fortalecimiento del efecto de competición entre modos para obtener la escasa energía disponible en el medio. Cualquier tipo de perturbación que se produzca, por pequeña que sea, puede provocar la extinción de los modos oscilantes, y la energía liberada es inmediatamente extraída por cualquier modo contiguo. En otras palabras, los mismos mecanismos que favorecen las absorciones están potenciando también las perturbaciones. Este comportamiento coincide plenamente con el observado anteriormente por otros autores^{44,77,104}.

Las condiciones óptimas para la obtención de espectros ICLAS se consiguen con una potencia de bombeo que responde a una situación de compromiso. Se debe operar en un régimen ligeramente por encima del umbral, próximo a éste para conseguir el máximo valor para el factor de magnificación, pero a la vez suficientemente alejado para obtener una estabilidad aceptable en la emisión del láser de colorante. En el presente trabajo, estas condiciones se han establecido en una potencia de bombeo $P^*=1,2-1,3$.

4.2.2. Variación de la sensibilidad con la longitud de la cavidad.

A continuación se ha realizado un estudio de la influencia de la longitud de la cavidad del láser de colorante sobre la sensibilidad del espectrómetro. Con él se pretende comprobar la veracidad de las predicciones hechas por los modelos de estado estacionario, según las cuales la magnificación debe aumentar al incrementarse el número de modos longitudinales que, como hemos visto, es directamente proporcional a la longitud de la cavidad. Para ello se ha dispuesto el montaje experimental que se describe en la figura 4.3.

En este montaje se ha utilizado también el láser de Ar^+ modelo 164 con un resonador de aluminio para suministrar la energía de bombeo. En el láser de colorante se ha retirado el espejo plano de

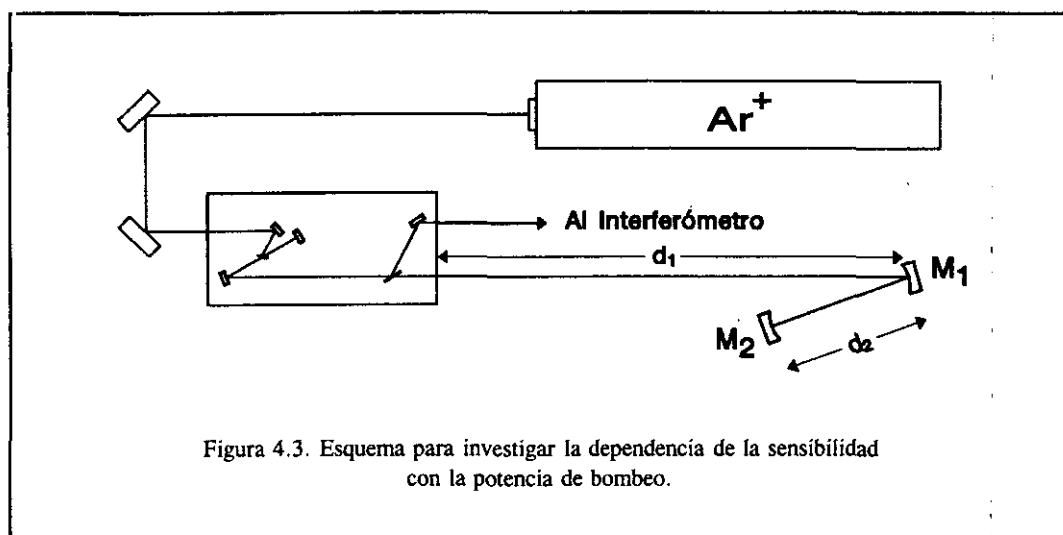


Figura 4.3. Esquema para investigar la dependencia de la sensibilidad con la potencia de bombeo.

salida y para cumplir su función se han montado dos espejos cóncavos esféricos M_1 y M_2 , fuera de la cavidad. Ambos se desplazan en conjunto alejándose del resonador, pero manteniendo la distancia que los separa $d_2 = 22$ cm. De esta manera se ha conseguido extender la cavidad hasta una longitud total aproximada de 2 m. Por encima de esta distancia la emisión láser se extingue porque la cavidad deja de ser estable. Los espejos M_1 y M_2 poseen un recubrimiento que les proporciona una reflectividad del 100% en la zona del rojo. Por tanto, al no haber emisión de salida, el haz que se envía a analizar al interferómetro es el que proviene de la reflexión en la cuña de sintonía.

Para la realización de los espectros se han utilizado los mismos parámetros experimentales que en el caso anterior, con una resolución de $0,06 \text{ cm}^{-1}$ y acumulando un total de 100 interferogramas. De nuevo se ha seleccionado como muestra las líneas $^{\text{P}}\text{P}(11)$ y $^{\text{P}}\text{Q}(11)$ de la transición $b\text{-X}$ de la molécula de oxígeno.

Se puede pensar *a priori* que el hecho de variar la longitud de la cavidad puede afectar a la sensibilidad del espectrómetro de dos formas: en primer lugar, y puesto que la muestra es el oxígeno atmosférico que llena toda la cavidad, al extender la longitud de ésta aumenta también el recorrido de absorción de la muestra. Por otra parte, al aumentar la longitud de la cavidad disminuye el espaciado entre modos. Si se mantiene la anchura de la emisión láser, se consigue un aumento efectivo del número de modos oscilantes en la cavidad, con lo que, según los modelos de estado estacionario, se potencia el fenómeno de competición de modos. Ambos factores afectan en el mismo sentido a la sensibilidad del espectrómetro, debiendo aumentar ésta al aumentar la longitud de la cavidad.

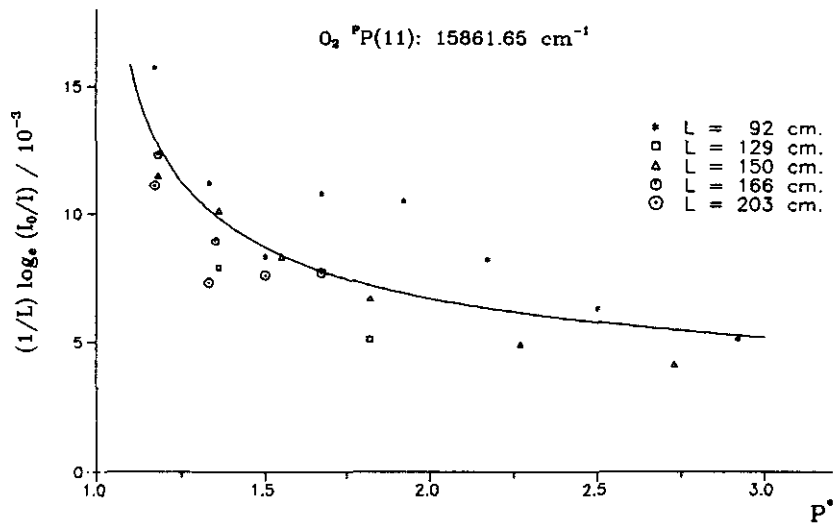


Figura 4.4. Variación de la sensibilidad con la potencia de bombeo P^* para distintas longitudes de la cavidad. Estudio sobre la banda (2-0) de la transición $b-X$ del oxígeno.

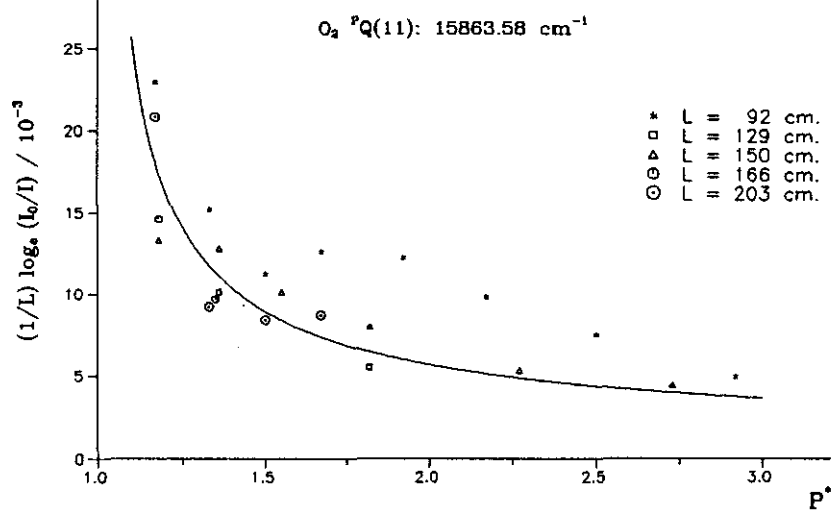
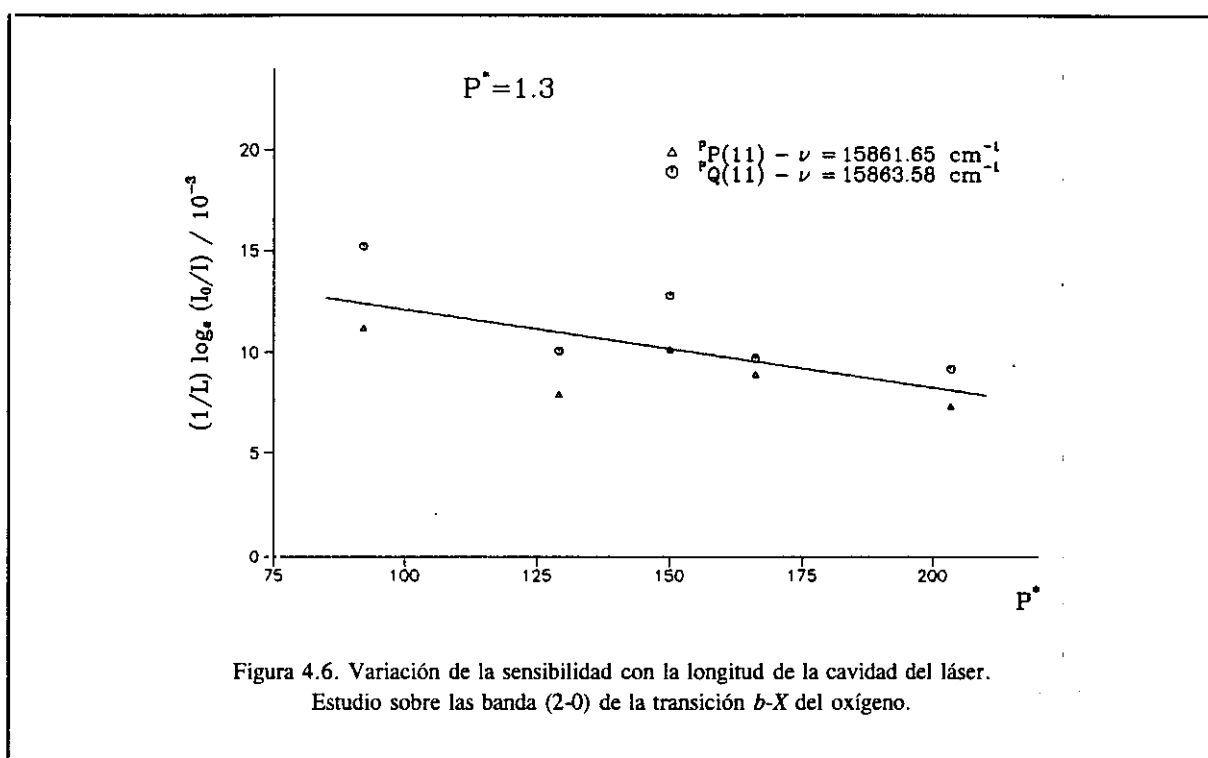


Figura 4.5. Variación de la sensibilidad con la potencia de bombeo P^* para distintas longitudes de la cavidad. Estudio sobre la banda (2-0) de la transición $b-X$ del oxígeno.

El estudio se ha llevado a cabo seleccionando cinco longitudes de la cavidad diferentes. Para cada una de ellas se han registrado varios espectros de las líneas $^{\text{P}}\text{P}(11)$ y $^{\text{P}}\text{Q}(11)$ de la transición $b\text{-X}$ del O_2 con distintas potencias de bombeo. Los resultados se resumen en las figuras 4.4 y 4.5 respectivamente, en las cuales se ha representado la magnitud de las absorciones, en esta ocasión normalizada por la longitud de la cavidad, en función de la potencia de bombeo P^* . La línea continua representa el ajuste de los puntos experimentales a una función exponencial. Las dos figuras demuestran que, aún para una configuración distinta de la cavidad del láser, se mantiene el mismo comportamiento que en el apartado anterior, con un aumento exponencial de la sensibilidad del espectrómetro al acercarse al umbral de oscilación.

El comportamiento de la sensibilidad frente a la variación de la longitud de la cavidad se puede ver más claramente en la figura 4.6. Para su realización hemos partido de los espectros anteriores y hemos seleccionado una serie obtenida bajo las mismas condiciones de bombeo ($P^*=1,35$) y longitudes de cavidad diferentes. En el eje de ordenadas se ha representado la magnitud de las absorciones obtenidas, normalizada por la longitud de la cavidad en cada caso para compensar el correspondiente aumento del número de moléculas.



En contra de los resultados esperados, la dispersión de los puntos experimentales no muestra ninguna tendencia clara de la sensibilidad, lo cual podía intuirse ya a la vista de las dos figuras

anteriores puesto que las curvas para diferentes cavidades prácticamente se superponen, aún habiéndose llegado a duplicar la longitud. Si acaso habría que hablar de una ligera disminución de la sensibilidad al prolongar la cavidad, reflejada en la línea de trazo continuo de la figura, obtenida mediante una regresión lineal de todos los puntos experimentales. Este resultado contradice plenamente las predicciones de los modelos de estado estacionario y sugiere la existencia de un factor adicional que contribuye a disminuir las absorciones, llegando incluso a compensar el aumento del número de moléculas de la muestra. En el presente trabajo, este comportamiento ha sido atribuido a un aumento de la inestabilidad de los modos individuales del láser, limitando su tiempo de vida medio y por tanto, reduciendo el efecto de competición de modos, principal responsable de la magnificación en las técnicas de banda ancha. Entre los factores que pueden provocar esta mayor inestabilidad cabe citar las perturbaciones mecánicas, las reflexiones en partículas de polvo en suspensión en la atmósfera, presentes en la traza del láser, las pérdidas por difracción, etc. Todas ellas contribuyen a aumentar las pérdidas y con ello elevan el nivel de umbral para la oscilación láser.

4.3. ESTUDIO DE LA RELACION SEÑAL/RUIDO.

Una vez obtenidos los primeros espectros, se pensó en la conveniencia de llevar a cabo un estudio de los parámetros que pudieran afectar a la relación S/N de los mismos, con el fin de optimizar los resultados que se pueden conseguir con el espectrómetro FT-ICLAS. En este sentido van encaminados los trabajos que se exponen a continuación.

4.3.1. Estudio del ruido en el láser de colorante.

La sensibilidad de un espectrómetro ICLAS está limitada, en la mayoría de los casos, por la falta de estabilidad del láser. La principal fuente de inestabilidad reside en las fluctuaciones del medio que llena la cavidad, fundamentalmente las del medio activo.

Aunque el láser de colorante que se ha utilizado en el presente trabajo está diseñado para proporcionar la máxima estabilidad, no es extraño observar, por ejemplo, alguna burbuja de aire presente en la disolución de colorante que, al atravesar la espita, produce una alteración de la zona de exposición que se traduce en una variación instantánea de la potencia de salida. Afortunadamente, esto ocurre con una frecuencia relativamente baja, por lo que, aunque llegara a producirse durante el proceso de colección de los interferogramas, al promediar un buen número de éstos, su efecto sobre el espectro sería mínimo. Más frecuentes son aquellas fluctuaciones debidas a la aparición de turbulencias en el chorro de colorante, provocadas por las desviaciones de éste con respecto al régimen laminar. Para evitarlas, la mejor manera es conseguir la máxima estabilidad en el chorro de colorante, y para ello es importante que durante el proceso de alineamiento del láser se seleccione una zona lo más homogénea posible donde situar el punto de exposición (el *spot* de fluorescencia).

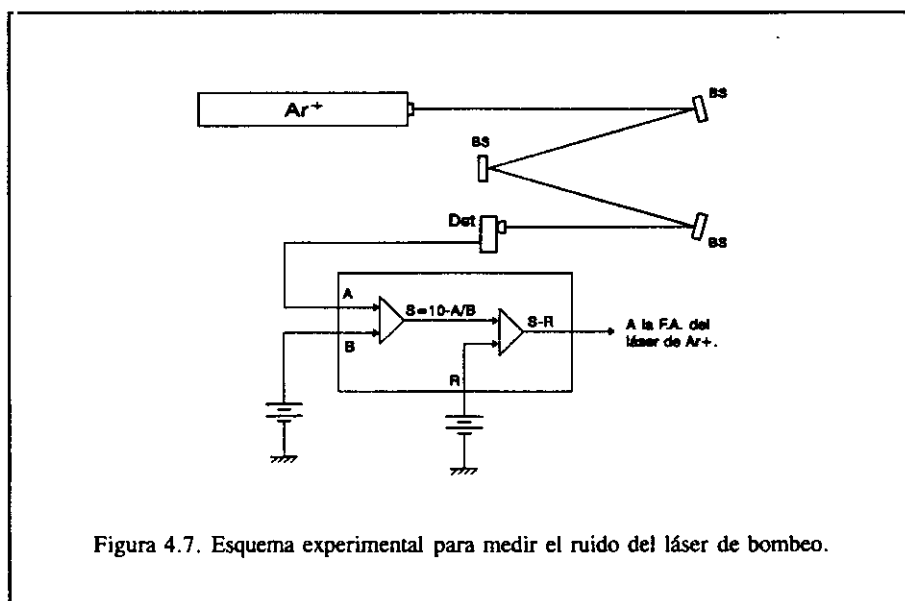
En cuanto a las fluctuaciones del medio que llena el resto de la cavidad, como ya se ha comentado, en este trabajo se ha conseguido aumentar la estabilidad de la emisión del láser a base de introducir una ligera corriente de nitrógeno u oxígeno (según el caso) con la cual se elimina el polvo en suspensión de la traza del láser.

Otra fuente de inestabilidad la constituye el ruido que acompaña a la radiación de bombeo. Cualquier inestabilidad de amplitud que se produzca en el láser de Ar^+ se transmite íntegramente al láser de colorante. Para evitarlo, los fabricantes incluyen en sus modelos diversos sistemas de estabilización de la radiación emitida. En concreto, los láseres de Ar^+ de Spectra Physics utilizados en el presente trabajo tienen dos posibles modos de operación:

- Modo CURRENT, en el cual la corriente que se suministra a los electrodos del tubo de Ar^+ se mantiene siempre constante.
- Modo POWER, con el que se pone en marcha un mecanismo mediante el cual se está constantemente monitorizando la potencia de salida del láser de Ar^+ y ante cualquier eventual variación, genera una señal de error que se envía a la fuente de alimentación para que se modifique convenientemente la corriente de bombeo y se restablezca el valor de la potencia.

Cuando el láser de colorante funciona en onda continua, es posible diseñar un circuito electrónico externo similar a la operación en modo POWER del láser de Ar^+ , que permita detectar cualquier variación que se produzca en la intensidad de salida del colorante, y que envíe una señal de error a la fuente de alimentación del láser de Ar^+ para que éste compense la variación de intensidad a base de modificar su potencia de salida. Sin embargo, cuando el láser de colorante opera en régimen modulado, como se verá en el próximo capítulo, la realización práctica de esta idea no es en absoluto sencilla dado que hay que tener en cuenta que la propia modulación generaría una señal de error no deseable. En este caso es importante conseguir la máxima estabilidad del láser de bombeo.

Una manera de comprobar el ruido del láser de bombeo consiste en analizar la señal de error que generaría el circuito anterior. Para ello, hay que iluminar un detector con el láser y comparar la señal producida por éste con una señal constante. Este es básicamente el esquema del montaje experimental que se muestra en la figura 4.7, preparado para analizar el ruido en el láser de Ar^+ .



El láser de Ar^+ (modelo 2020) se hace operar a un régimen de trabajo normal, manteniendo la potencia de bombeo constante en torno a 2 W. La radiación emitida se refleja en tres partidores de haz consecutivos antes de alcanzar el detector, un fotodiodo de silicio, con el fin de evitar que éste se llegue a saturar. La señal producida por el detector (A) se lleva a un circuito electrónico¹⁶⁸, donde se compara con una señal de referencia (R) constante. Debido al diseño del circuito, la señal A no se compara directamente con R, si no que en una etapa previa del mismo se produce el cociente con otra señal B (realmente se obtiene $10 \cdot A/B$), y es este resultado el que se compara con la señal R. Para mantener la funcionalidad deseada se ha introducido en B una señal constante que, al igual que la señal R, procede de un par de pilas de petaca de 4,5 Voltios dispuestas en serie.

Como resultado de la comparación entre las señales A y R se genera una señal eléctrica que es igual a la diferencia entre ambas. Esta señal, que contiene información sobre las fluctuaciones de intensidad que se producen en el láser de bombeo, se lleva al interferómetro por TF para realizar su espectro y analizar la distribución en frecuencias del ruido. La señal se introduce directamente en la etapa electrónica NIC-7001P, en lugar de la señal eléctrica que genera el detector. Se han suprimido los filtros HPS y LPS, y para evitar que el ruido aleatorio fuera promediado se ha registrado un único interferograma.

En la figura 4.8.a) se muestra el espectro obtenido del ruido del láser de Ar^+ operando en modo CURRENT. El eje de abscisas aparece transformado en la figura a números de onda (cm^{-1}). El pico más intenso que se observa corresponde a los 50 Hz de la frecuencia de la red. También son claramente visibles sus sucesivos armónicos. A continuación se ha obtenido el espectro del láser de Ar^+ operando en modo POWER, en las mismas condiciones que el anterior, y se ha representado en la figura 4.8.b). Como se puede observar, en este caso el ruido tiene una distribución completamente aleatoria, habiéndose eliminado la componente de ruido que introduce la red.

En ambos casos cabe la posibilidad de la existencia de algún tipo de ruido muy rápido, pero que no se manifiesta en este espectro debido al tiempo de respuesta que posee el detector utilizado. En cualquier caso, se trataría de un ruido con una frecuencia superior a 100 KHz, por lo que también sería eliminado por el filtro de paso bajo (LPS) del interferómetro, que tiene una frecuencia de corte precisamente a 100 KHz.

Finalmente se ha modificado el esquema anterior para analizar la distribución del ruido del láser de colorante, cuando éste es bombeado por el láser de Ar^+ operando en modo POWER. Para ello, la radiación que ilumina el detector proviene en este caso del láser de colorante, manteniéndose invariable el resto del montaje. El espectro obtenido de la señal de error se presenta en la figura 4.9, en la que se observa también una distribución aleatoria del ruido, como era de esperar *a priori*.

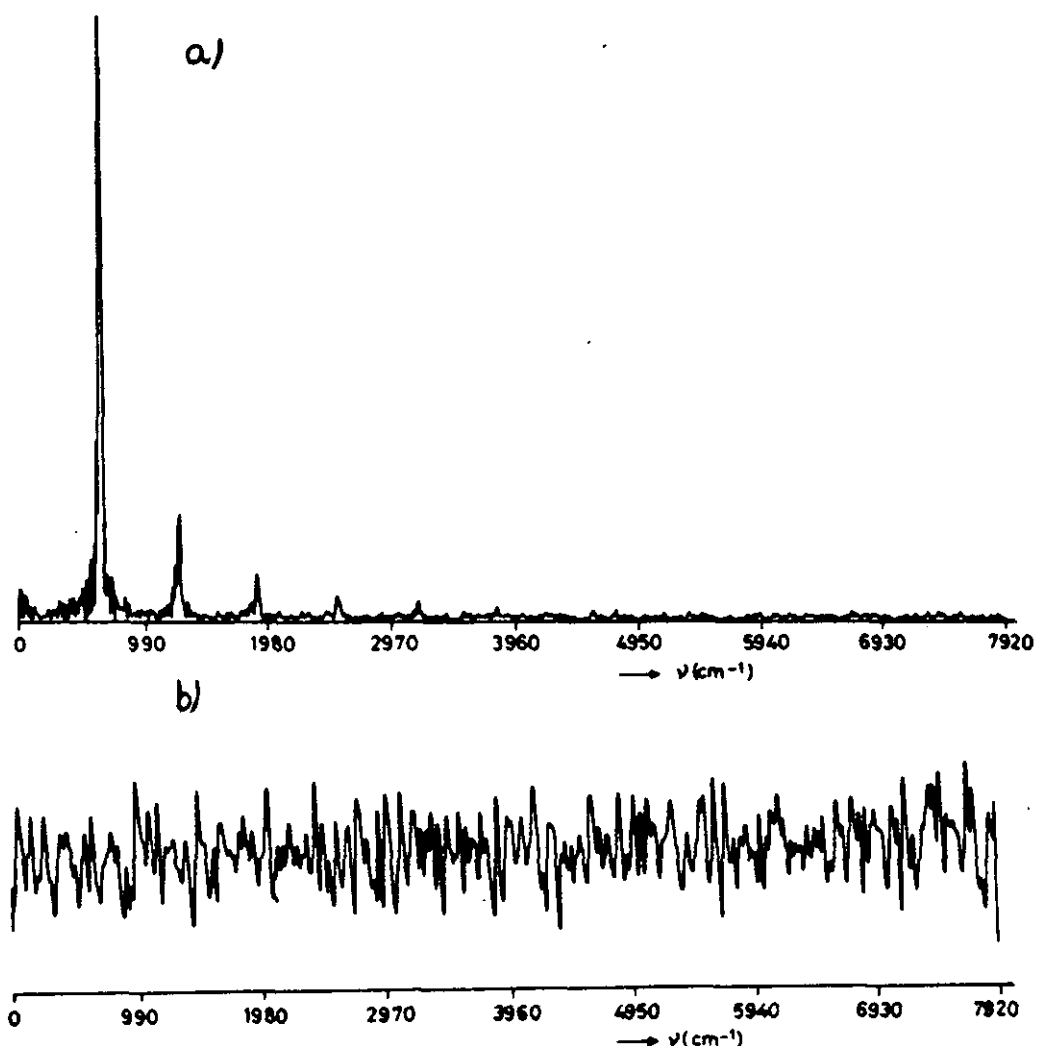


Figura 4.8. Espectro del ruido del láser de Ar^+ Spectra Physics Mod. 2020.
a) modo CURRENT y b) modo POWER.

Como conclusión se puede establecer la conveniencia de operar siempre con el láser de Ar^+ trabajando en modo POWER para disminuir el ruido. Desgraciadamente, aunque el láser Spectra-Physics de Ar^+ modelo 164, está diseñado para poder operar en modo POWER, la unidad que se ha utilizado en el presente trabajo tenía el mecanismo de monitorización de la potencia averiado, por lo que solamente podía funcionar en modo CURRENT. Con él se han obtenido los primeros espectros de la presente memoria. Posteriormente este láser fue sustituido por el modelo 2020 de Spectra Physics, en el que el modo POWER funciona correctamente, y con el cual se han podido realizar los espectros sobre el estudio del ruido.

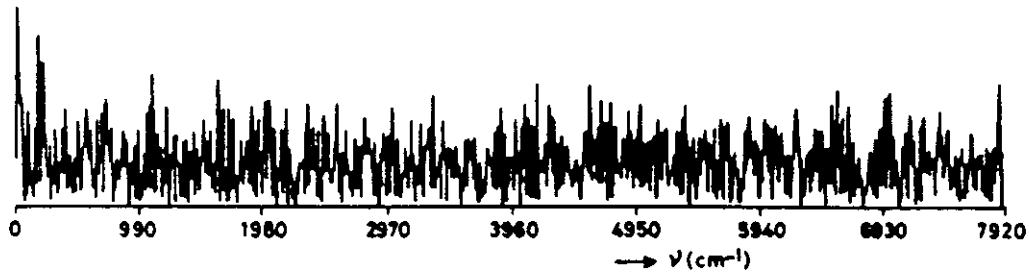


Figura 4.9. Espectro del ruido del láser de colorante.

4.3.2. Eficiencia del interferómetro en función de la polarización.

La radiación emitida por el láser de colorante está polarizada verticalmente, debido a la presencia de elementos intracavidad dispuestos al ángulo de Brewster. Por ello, se pensó conveniente evaluar el grado de respuesta del interferómetro de Michelson en general, y del partidor de haz en particular, en función de la polarización de la radiación incidente.

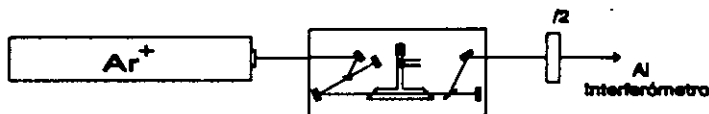


Figura 4.10. Esquema experimental para medir la eficiencia del partidor de haz del interferómetro frente a la polarización de la radiación incidente.

En la figura 4.10 se muestra el esquema experimental utilizado para tal fin. El láser de colorante operando en onda continua se ha sintonizado a una frecuencia de emisión próxima a la del He-Ne. A la salida se ha colocado una lámina retardadora $\lambda/2$ para 632,8 nm. Esta lámina está formada por

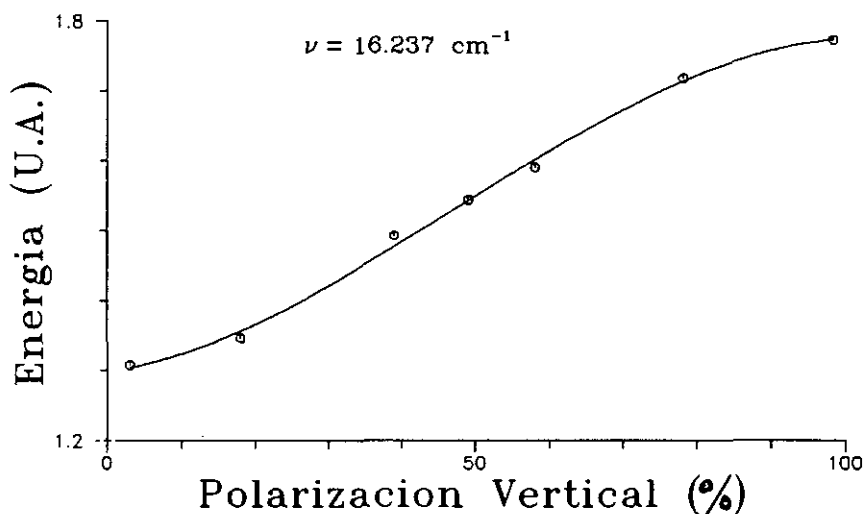


Figura 4.11. Variación de la respuesta del interferómetro en función de la orientación del plano de polarización de la radiación incidente.

un cristal birrefringente de cuarzo de espesor apropiado, por lo que girándola respecto a su eje se consigue girar el plano de polarización de la radiación emitida.

Con este esquema se ha registrado el espectro del láser de colorante para distintas orientaciones del plano de polarización, manteniendo la potencia de salida constante. En la figura 4.11 se ha representado gráficamente la respuesta del interferómetro, medida sobre los espectros como el área bajo la curva del perfil de emisión del láser. En el eje de abscisas se representa la proporción de la componente de polarización vertical. Como se puede observar, la eficiencia del interferómetro de Michelson es máxima precisamente cuando la radiación incidente presenta polarización vertical. En consecuencia, todos los espectros realizados en el presente trabajo se han llevado a cabo manteniendo este tipo de polarización.

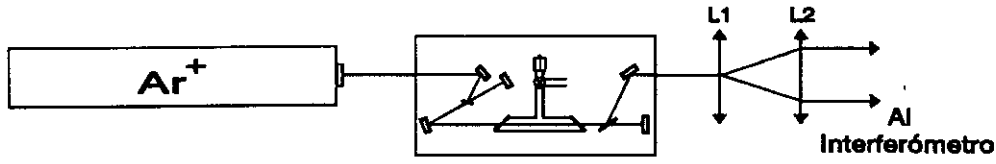


Fig 4.12. Esquema experimental para estudiar la influencia del diámetro del haz del láser en la relación S/N de los espectros.

4.3.3. Influencia del diámetro del haz láser en la relación S/N.

Por último se ha intentado registrar un espectro del láser de colorante expandiendo el diámetro del haz, con el fin de comprobar si las inhomogeneidades locales, tanto de los espejos del interferómetro como del partidor de haz, pueden afectar a la relación S/N de los espectros.

Para ello a la salida del colorante se ha situado un diafragma que limita el tamaño del haz. A continuación, el haz es expandido mediante un telescopio formado por dos lentes positivas L1 y L2, de focales 7,5 y 355,6 cm respectivamente. La primera introduce una divergencia en el haz y con la segunda se consigue un haz colimado, con un diámetro aproximado de 2 cm (ver figura 4.12)

En estas condiciones, después de alinear el haz del láser expandido a través del interferómetro, no fue posible registrar ningún espectro en buenas condiciones. Cualquier ruido o fluctuación de la intensidad del láser provocaba un pico en el interferograma mayor que el máximo del punto de diferencia de caminos ópticos nula.

Con este resultado se puede concluir que la relación S/N de los espectros ha empeorado notablemente, debido a que la señal del interferograma es mucho más débil.

4.4. DISTORSIONES EN EL INTERFEROGRAMA.

Consideremos de nuevo el caso de una radiación monocromática de frecuencia ν_0 que incide sobre un interferómetro de Michelson. El interferograma que se obtiene es, según se ha visto ya en el apartado 2.2:

$$I(\delta) = \cos(2\pi \nu_0 \delta) \quad [4.1]$$

El espectro de dicha radiación se calcula como la Transformada de Fourier de coseno del interferograma:

$$B(\nu) = \int_0^{\delta_{\max}} \cos(2\pi \nu_0 \delta) \cdot \cos(2\pi \nu \delta) d\delta \quad [4.2]$$

Esta integral se puede resolver fácilmente haciendo uso de la relación trigonométrica

$$\cos(a+b) + \cos(a-b) = 2 \cos a \cos b \quad [4.3]$$

lo que conduce al siguiente resultado:

$$B(\nu) = \frac{\delta_{\max}}{2} \left(\frac{\sin[2\pi(\nu_0 + \nu)\delta_{\max}]}{2\pi(\nu_0 + \nu)\delta_{\max}} + \frac{\sin[2\pi(\nu_0 - \nu)\delta_{\max}]}{2\pi(\nu_0 - \nu)\delta_{\max}} \right) \quad [4.4]$$

La expresión anterior es la suma de dos funciones *sinc*, centradas en ν_0 y $-\nu_0$ respectivamente, tal y como se muestra en la figura 4.13.a), obtenida a partir del interferograma simulado de una radiación de 16.000 cm^{-1} . En la figura 4.13.b) se han eliminado los batidos laterales característicos de la función *sinc* utilizando una función de apodización triangular en el cálculo de la Transformada de Fourier.

La representación anterior se puede comparar con el espectro obtenido experimentalmente de una radiación muy monocromática: la emisión de un láser en modo único que se presentó en la figura 2.13. Ambas figuras resultan totalmente similares.

En la práctica, como se ha expuesto anteriormente, el interferograma muestreado viene afectado por las condiciones instrumentales del interferómetro. El objetivo de este apartado es analizar el efecto que producen sobre el espectro los distintos tipos de distorsiones. Para ello se ha establecido la siguiente clasificación:

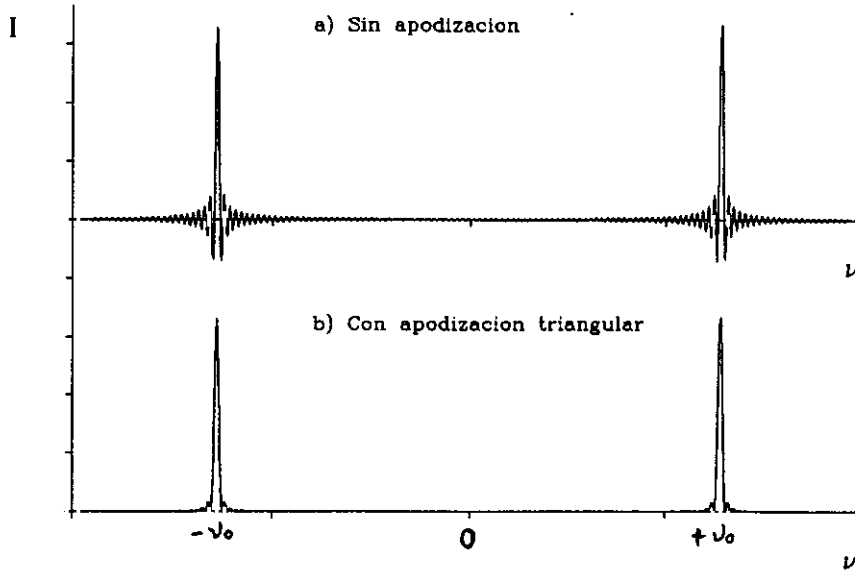


Figura 4.13. Representación gráfica del ecuación 4.4: Transformada de Fourier del interferograma simulado de una radiación monocromática de frecuencia ν_0

- i) Distorsiones de intensidad:
 - a) Errores Aditivos
 - b) Errores Multiplicativos
 - c) No linealidad del detector
- ii) Distorsiones de fase.

El tratamiento que sigue a continuación está basado en la exposición presentada en las referencias 123 y 125, combinando ilustraciones de las distorsiones producidas sobre espectros simulados con algunas observaciones experimentales llevadas a cabo en el presente trabajo. Para mayor claridad, todas las figuras simuladas se han obtenido utilizando apodización triangular con el fin de evitar los batidos laterales que aparecen en el espectro. Se ha prescindido también de la rama de frecuencias negativas, carente de sentido físico dado que el espectro está definido solamente para frecuencias positivas.

4.4.1. Errores de intensidad: a) Aditivos.

Son errores debidos a la superposición de señales extrañas al propio interferograma. Se pueden expresar matemáticamente mediante la adición de un término ϵ_1 al interferograma real:

$$B'(\nu) = \int_0^{\delta_{\max}} [\epsilon_1 + \cos(2\pi \nu_0 \delta)] \cdot \cos(2\pi \nu \delta) d\delta \quad [4.5]$$

Como resultado se obtiene un segundo término $B_a(\nu)$, que se superpone sobre el espectro sin perturbar,

$$B'(\nu) = B(\nu) + B_a(\nu) \quad [4.6]$$

y cuyo valor depende de ϵ_1 :

$$B_a(\nu) = \int_0^{\delta_{\max}} \epsilon_1 \cos(2\pi \nu \delta) d\delta \quad [4.7]$$

- 1) Si ϵ_1 posee un valor constante a lo largo de todo el interferograma, puede salir de la integral y el resultado que se obtiene es una nueva función *sinc*, esta vez centrada en $\nu=0$.

$$B_a(\nu) = \epsilon_1 \delta_{\max} \frac{\text{sen}(2\pi \nu \delta_{\max})}{2\pi \nu \delta_{\max}} \quad [4.8]$$

En la figura 4.14 se muestra el efecto que produce este tipo de error sobre el espectro simulado de la figura 4.13. Como se puede apreciar, la distorsión aparece exclusivamente en torno al origen de frecuencias, por lo que no afecta al espectro de frecuencia ν_0 , a menos que por efecto del *aliasing* la frecuencia ν_0 se superponga sobre la zona perturbada.

Este tipo de distorsión aparece, por ejemplo, cuando se selecciona un nivel cero incorrecto en el preamplificador del detector, o cuando no se filtra adecuadamente la parte continua del interferograma. De ahí la necesidad de incorporar filtros electrónicos en el interferómetro, que se complementan además con un filtrado digital de la señal muestreada.

- 2) También puede ocurrir que el valor de ϵ_1 oscile de forma periódica, como sucede, por ejemplo, cuando la radiación procedente de una fuente oscilante alcanza el detector, generando una señal que se superpone a la del interferograma. Aunque se trata de una perturbación dependiente del tiempo,

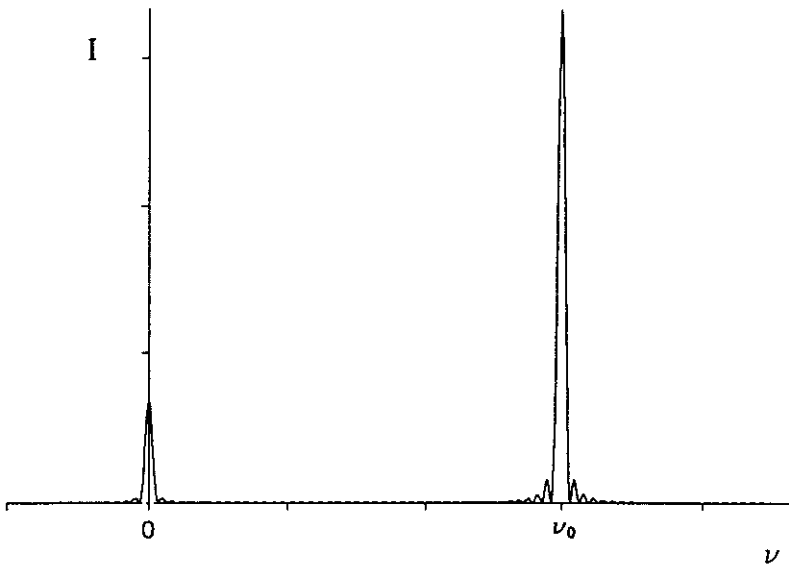


Figura 4.14. Distorsión causada por un error aditivo constante.

dado que el desplazamiento del espejo del interferómetro se realiza a velocidad constante, existe la misma funcionalidad con δ . Por tanto, la distorsión se puede introducir en la ecuación [4.7] de la forma:

$$B_a(\nu) = \int_0^{\delta_{\max}} e_{01} \sin(2\pi \omega \delta + \phi) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta \quad [4.9]$$

Esta es la expresión de la Transformada de Fourier de coseno de una función sinusoidal. El efecto que produce sobre el espectro se ha representado gráficamente en la figura 4.15, en la que aparece una perturbación centrada a frecuencia $\nu=\omega$, con un perfil característico que depende del ángulo de fase Φ . Cuando $\Phi=0$, la perturbación presenta un perfil de tipo dispersivo como se muestra en la figura a), mientras que cuando $\Phi=\pi/2$ (figura b), la perturbación aparece con un perfil simétrico. Para cualquier otro valor del ángulo de fase, las perturbaciones presentan formas intermedias.

Este tipo de distorsiones aparecen muy localizadas, afectando solamente a la región próxima a la frecuencia $\nu=\omega$, por lo que el espectro de emisión del láser sólo se verá alterado si su frecuencia corresponde a dicha región. Además, por tratarse de errores periódicos en el tiempo que no están en fase con el interferograma, su efecto se minimiza en gran medida con la acumulación y

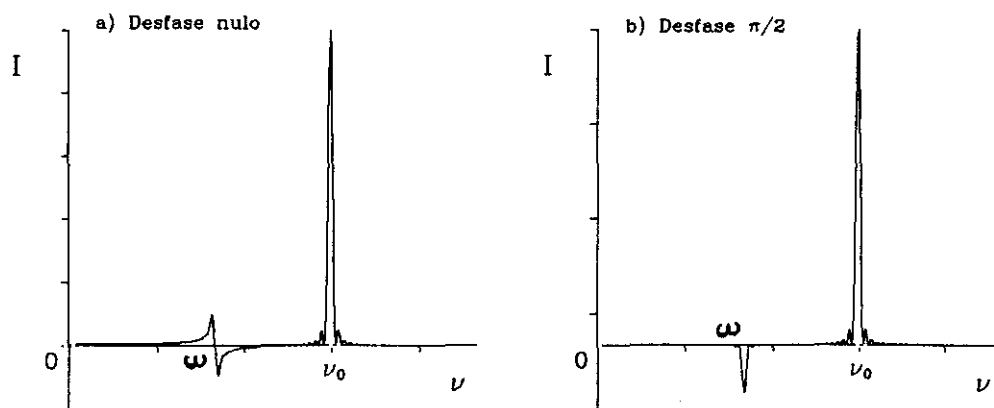


Figura 4.15. Distorsión causada por un error aditivo de tipo periódico.

promediado de barridos. De cualquier manera, es conveniente eliminarlos del interferograma, y para ello lo mejor es neutralizarlos en su origen.

El hecho de que este tipo de perturbaciones dependa realmente del tiempo y no de la diferencia de caminos δ , permite identificarlas fácilmente simplemente modificando la velocidad del espejo móvil. Al reducir ésta a la mitad, la perturbación se desplaza a una frecuencia $\nu' = 2\nu$.

- 3) En el caso más general, el término ϵ_1 puede tomar cualquier valor, ya sea dependiente del tiempo o bien de la fase, δ . Por ejemplo, las fluctuaciones de voltaje que se produzcan en la electrónica que trata la señal del detector (amplificadores, filtros,...) serán obviamente función del tiempo. Por el contrario, son función de δ las distorsiones provocadas por las reflexiones parásitas de las piezas móviles del interferómetro, así como cualquier clase de ruido aditivo.

4.4.2. Errores de intensidad: b) Multiplicativos.

Este tipo de errores afectan principalmente a la cantidad de señal que recibe el detector, y pueden expresarse matemáticamente en la forma:

$$B'(\nu) = \int_0^{\delta_{\max}} (1 + \epsilon_2) \cdot \cos(2\pi \nu_0 \delta) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta$$

- 1) En el caso de que ϵ_2 sea constante, lo cual puede ocurrir por una selección incorrecta de la ganancia del amplificador, el factor que multiplica a la intensidad del interferograma puede salir de la integral y el resultado es que todo el espectro se ve multiplicado por un factor constante. Obviamente esto no afecta a la forma del espectro original y en general se puede ignorar, máxime cuando la intensidad del espectro calculado se normalice, como suele hacerse en la mayoría de los casos.
- 2) Puede ocurrir que la intensidad del interferograma se vea modulada por una función sinusoidal periódica que dependa directamente (o bien a través del tiempo) de la diferencia de caminos. Este tipo de distorsión se produce, por ejemplo, cuando existe una oscilación en uno de los espejos que conducen la radiación hacia el detector. También es el caso del ruido de 50 Hz de la red, que acompaña sistemáticamente al interferograma a su paso por la etapa electrónica del interferómetro.

Matemáticamente se pueden expresar como

$$\epsilon_2 = \epsilon_{02} \text{sen}(2\pi \gamma \delta + \phi) \quad [4.11]$$

con lo que la expresión [4.10] se transforma en:

$$\begin{aligned} B'(\nu) = & \int_0^{\delta_{\max}} \cos(2\pi \nu_0 \delta) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta + \\ & + \int_0^{\delta_{\max}} \epsilon_{02} \text{sen}(2\pi \gamma \delta + \phi) \cos(2\pi \nu_0 \delta) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta \end{aligned} \quad [4.12]$$

El primer sumando representa, como ya es sabido, el espectro sin perturbar, $B(\nu)$. La distorsión, $B_a(\nu)$, viene dada por el segundo sumando, cuya integral se puede evaluar haciendo uso de la relación

$$\text{sen}(a+b) + \text{sen}(a-b) = 2 \text{sen} a \text{sen} b \quad [4.13]$$

la cual conduce a:

$$\begin{aligned} B_a(\nu) = & \frac{\epsilon_{02}}{2} \int_0^{\delta_{\max}} \text{sen}[2\pi(\nu_0 + \gamma)\delta + \phi] \cos(2\pi \nu \delta) d\delta - \\ & - \frac{\epsilon_{02}}{2} \int_0^{\delta_{\max}} \text{sen}[2\pi(\nu_0 - \gamma)\delta - \phi] \cos(2\pi \nu \delta) d\delta \end{aligned} \quad [4.14]$$

Estas dos integrales representan la Transformada de Fourier de coseno de sendas funciones sinusoidales de frecuencias $\nu_0 - \gamma$ y $\nu_0 + \gamma$ respectivamente. Su contribución da lugar a que a ambos

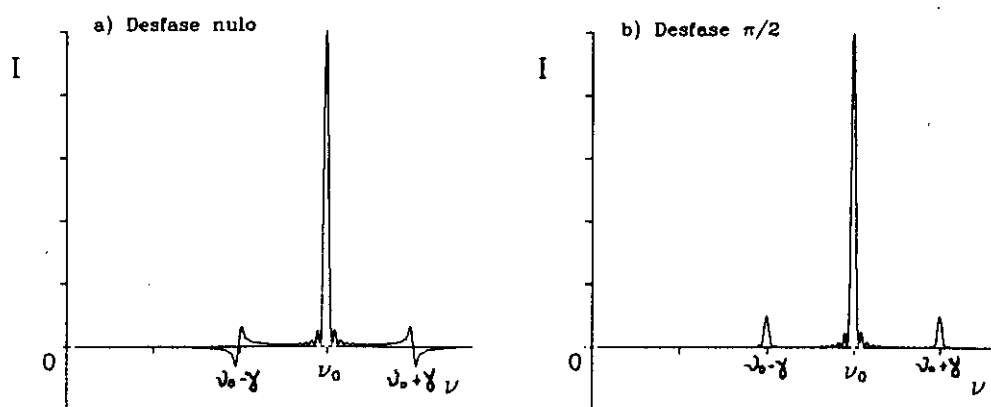


Figura 4.16. Distorsión causada por un error multiplicativo periódico.

lados de la banda del láser, y equidistantes de ella, aparezcan dos señales fantasmas cuyo perfil depende nuevamente del ángulo de fase ϕ , y cuya separación de la banda central crece con γ . Si γ es muy pequeño, los fantasmas pueden aparecer solapados con el máximo central.

Cuando la perturbación es una función periódica del tiempo, la separación en cm^{-1} entre las señales espúreas y la señal ν_0 es inversamente proporcional a la velocidad del espejo móvil. Esta propiedad facilita la identificación de este tipo de distorsiones, ya que se desplazan en el espectro por el simple hecho de modificar la velocidad del espejo móvil.

Otra característica importante de las distorsiones de intensidad es su acromaticidad, es decir que no dependen de la longitud de onda de la radiación. Por tanto, independientemente de cual sea ésta, la localización, la amplitud y la forma de los fantasmas en el espectro será siempre la misma.

En la figura 4.16 se ha representado el espectro completo de la radiación simulada para los dos casos extremos $\phi=0$ y $\phi=\pi/2$. En ambos, los fantasmas aparecen como simétricos respecto a ν_0 . Por su parte, en la figura 4.17 se muestra el espectro experimental de la línea de 457,9 nm de un láser de Ar^+ , obtenido con distintas velocidades de desplazamiento del espejo móvil. La escala en el eje de ordenadas se ha ampliado 50 veces para apreciar mejor las señales fantasmas que se producen. Como se puede observar, junto con otras distorsiones próximas al pico central, aparecen en el espectro dos picos (*) que se han atribuido al ruido de 50 Hz de la red. La separación de los picos con respecto a ν_0 se duplica al dividir la velocidad del espejo del interferómetro a la mitad.

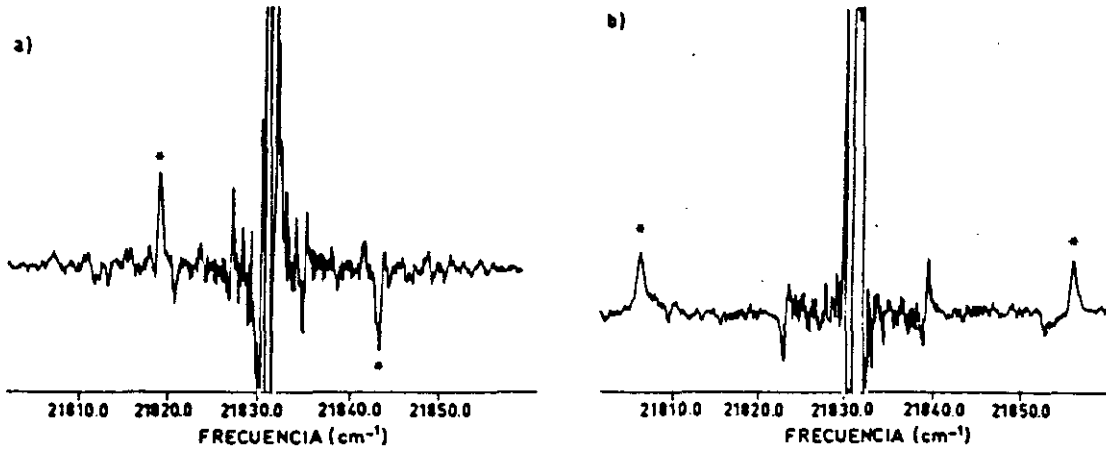


Figura 4.17. Distorsión causada por un error multiplicativo periódico: Espectro de la emisión a 457,9 nm de un láser de Ar con el espejo móvil desplazándose a dos velocidades distintas.

- 3) Finalmente, en el caso más general la perturbación de intensidad será una función arbitraria de δ . Por ejemplo, variaciones de intensidad en la fuente mientras se está registrando el interferograma, ligeros desalineamientos del haz de radiación en el eje del interferómetro que provoquen desplazamientos laterales del punto de luz que llega el detector, el ya conocido cabeceo del espejo móvil, etc. También se debe considerar como una perturbación de intensidad el proceso de apodización realizado para eliminar los batidos característicos de la función *sinc*, puesto que se está multiplicando el interferograma real por una función no periódica dependiente de δ , aunque en este caso las consecuencias resultan ventajosas.

Todas las conclusiones obtenidas en cuanto a simetría respecto a ν_0 y acromaticidad para el caso de distorsión periódica, permanecen válidas en este caso puesto que cualquier perturbación no periódica se puede expresar como una serie de perturbaciones periódicas de cualquier frecuencia.

4.4.3. Errores de intensidad: c) efecto de la no linealidad del detector.

Se trata de una distorsión cuyo origen hay que buscarlo en el comportamiento del detector, que no presenta siempre una respuesta lineal en función de la intensidad que recibe. En efecto, aún cuando la radiación que recibiera el detector estuviera completamente libre de perturbaciones, la señal eléctrica que proporciona éste a la salida del amplificador vendría dada por la expresión

$$I'(\delta) = \gamma_1 I(\delta) + \gamma_2 [I(\delta)]^2 + \gamma_3 [I(\delta)]^3 + \dots \quad [4.15]$$

Considerando como siempre el caso de una radiación monocromática, el espectro calculado vendría dado por:

$$\begin{aligned} B'(\nu) = & \gamma_1 \int_0^{\delta_{\max}} \cos(2\pi \nu_0 \delta) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta + \\ & + \gamma_2 \int_0^{\delta_{\max}} \cos^2(2\pi \nu_0 \delta) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta + \\ & + \gamma_3 \int_0^{\delta_{\max}} \cos^3(2\pi \nu_0 \delta) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta + \dots \end{aligned} \quad [4.16]$$

Esta función se ha representado gráficamente en la figura 4.18.

El primer sumando de la expresión anterior representa el espectro original sin perturbar, representado en la figura 4.18.a). El efecto de la no linealidad de primer orden, medida por γ_2 , conduce a dos bandas laterales, una centrada en $2\nu_0$ y la otra en torno a frecuencia cero; estas distorsiones se muestran en la figura 4.18.b). Finalmente, la no linealidad de segundo orden, cuantificada por el factor γ_3 , da lugar a dos satélites, centrados uno en ν_0 y el otro a una frecuencia triple, y presentando ambos sendos perfiles simétricos como se puede apreciar en la figura 4.18.c). En este caso, a diferencia de la no linealidad de primer orden, el satélite que aparece a ν_0 está distorsionando la forma del espectro original. El mismo tratamiento podría realizarse para otras distorsiones de orden superior.

La figura 4.19 muestra el espectro de la línea de 457,9 nm de un láser de Ar^+ , obtenido experimentalmente a partir de una fracción de unos 5 mW de potencia de la emisión de salida. En la figura se pueden apreciar picos con diversos perfiles a frecuencias de dos, tres y cuatro veces la frecuencia de la radiación incidente. Las intensidades relativas de los picos a $3\nu_0$ y $4\nu_0$ están fuertemente atenuadas por los filtros electrónicos del aparato. También se puede apreciar una estructura a frecuencia próxima al cero, si bien ésta puede englobar algunas de las distorsiones anteriores.

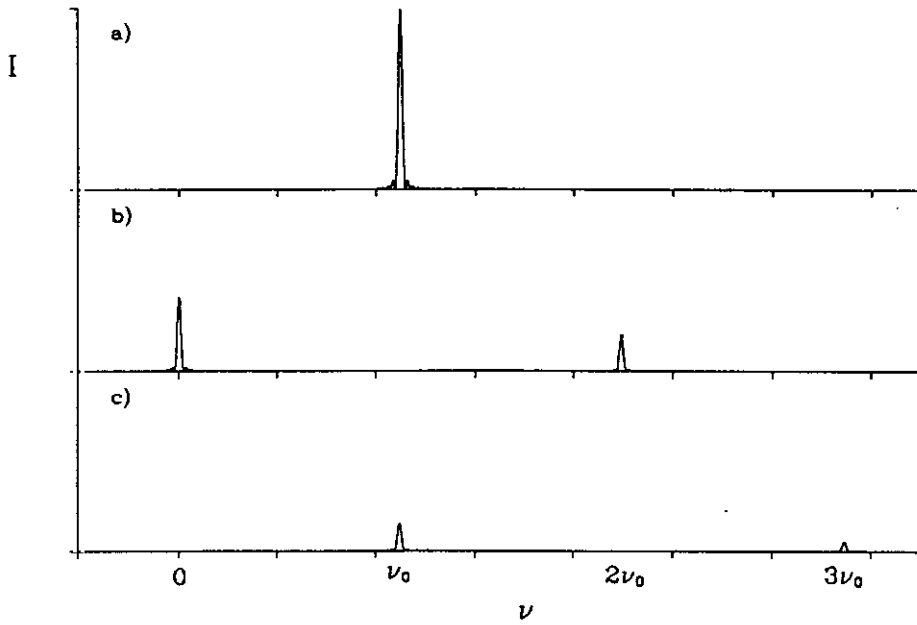


Figura 4.18. Efecto de la no linealidad del detector. a) Espectro sin perturbar, b) Distorsión no lineal de primer orden, y c) Distorsión no lineal de segundo orden.

La corrección *a posteriori* de estos efectos sobre el espectro es muy difícil de realizar. Por tanto, lo mejor es tratar de evitarlos, bien reduciendo la intensidad de la fuente para reducir la señal que recibe el detector o, si no fuera posible, por la introducción de filtros neutros que atenúen la intensidad que le llega al detector. En cualquier caso lo mejor es hacer trabajar al detector en una zona en que presente un régimen de comportamiento lineal.

4.4.4. Distorsiones de fase.

Son aquellas distorsiones que afectan a la fase del interferograma, es decir a la diferencia de caminos, δ . Matemáticamente se pueden expresar introduciendo un término ϵ_3 que se suma al argumento de la ecuación [4.1]. En el ejemplo del haz de radiación monocromática que incide sobre el interferómetro, el cálculo del espectro viene dado por la expresión:

$$B'(\nu) = \int_0^{\delta_{\max}} \cos[2\pi \nu_0(\delta + \epsilon_3)] \cos(2\pi \nu \delta) d\delta \quad [4.17]$$

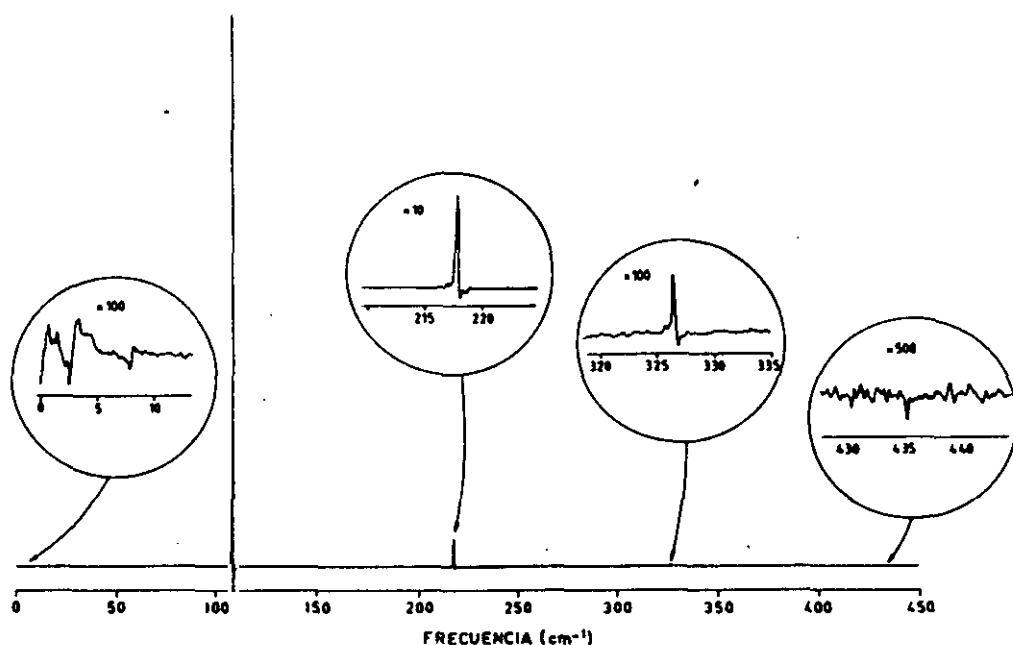


Figura 2.19. Espectro de la emisión a 457 nm de un láser de Ar^+ obtenido con una fracción de unos 5 mW para mostrar los efectos debidos al comportamiento no lineal del detector.

De la misma forma que en los errores de intensidad aditivos, se pueden distinguir aquí los siguientes casos.

- 1) El error más común que puede afectar a la fase de un interferograma es una determinación incorrecta del punto de diferencia de caminos ópticos nula. Cuando esto ocurre, el interferograma muestreado se encuentra desfasado con respecto al interferograma real, con lo que ϵ_3 toma un valor constante.

Este tipo de distorsión puede llegar a modificar drásticamente el perfil espectral de las líneas, según sea el valor de ϵ_3 . Cuando el desfase del interferograma muestreado sea un múltiplo entero de la longitud de onda, el espectro que se obtiene coincide con el real, representado en la figura 4.13. Sin embargo, cuando el valor de ϵ_3 es tal que introduce un desfase de $\pi/2$ en el interferograma, el espectro que se obtiene presenta un perfil de tipo dispersivo como el que se muestra en la figura 4.20.a) para un espectro simulado. Para otros valores de ϵ_3 , el espectro adquiere formas intermedias entre estos dos casos extremos. A modo de ejemplo, en la figura 4.20.b) se ha representado el

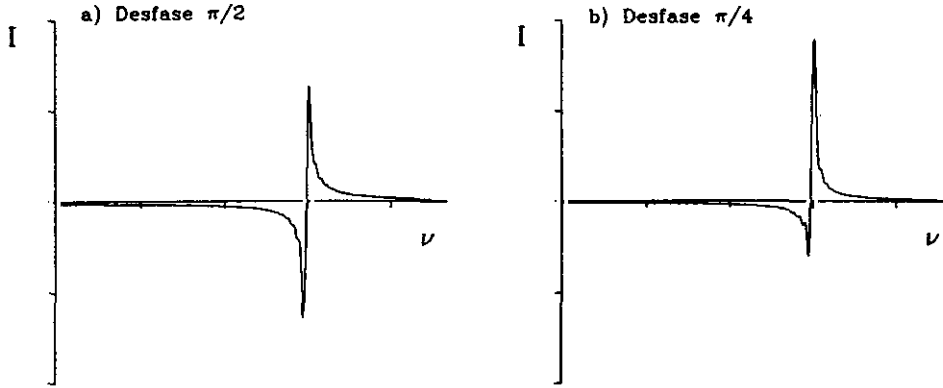


Figura 4.20. Efecto causado por una distorsión de fase constante.

espectro que se obtiene para un desfase de $\pi/4$ en el interferograma muestreado. De esta exposición se deduce la importancia del proceso de corrección de fase, previo al cálculo del espectro.

- 2) El valor de ϵ_3 puede oscilar también de forma periódica. Este tipo de distorsión se produce, por ejemplo, cuando existe una influencia de la señal eléctrica de 50 Hz en los sistemas de servocontrol del interferómetro, o cuando el espejo móvil, en su recorrido a lo largo de interferograma, presenta un cabeceo periódico. En el primer caso la variación sería una función temporal, mientras que en el segundo la distorsión afecta directamente a la diferencia de caminos δ , siendo idéntica de un interferograma a otro.

En ambos casos es posible definir un valor de ϵ_3 que varíe de forma sinusoidal con δ :

$$\begin{aligned} \epsilon_3 &= \epsilon_{03} \operatorname{sen}(2\pi \beta \delta + \phi) \\ B'(\nu) &= \int_0^{\delta_{\max}} \cos \{ 2\pi \nu_0 [\delta + \epsilon_{03} \operatorname{sen}(2\pi \beta \delta + \phi)] \} \operatorname{sen}(2\pi \nu \delta) d\delta \end{aligned} \quad [4.18]$$

La resolución de esta integral conduce a una función como la representada en la figura 4.21. En el espectro aparecen dos fantasmas a ambos lados de la señal original, que constituyen una función impar centrada en ν_0 . El perfil que presentan estos fantasmas depende del valor del desfase existente entre la distorsión periódica y el propio interferograma, pudiendo obtenerse nuevamente formas dispersivas.

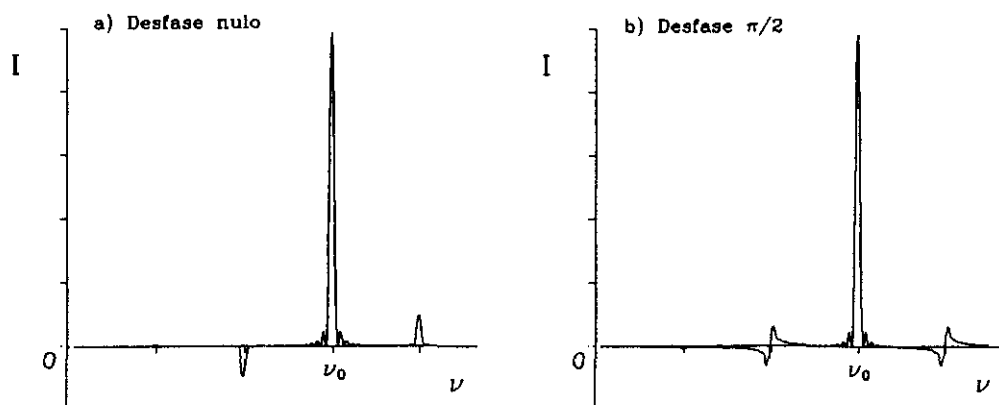


Figura 4.21. Distorsión causada por un error de fase de tipo periódico.

En la figura 4.22.a) se muestra nuevamente el espectro experimental de la línea de 514,0 nm de un láser de Ar^+ . En esta ocasión, el haz del láser de Ar^+ se ha alineado paralelo al láser de He-Ne de referencia, separado unos 3 cm de él con el objetivo de exaltar los efectos del cabeceo del espejo móvil en su desplazamiento. Por el contrario, el espectro de la figura b) se obtuvo alineando ambos láseres muy próximos al eje del interferómetro, el centro del espejo móvil, para evitar los efectos del cabeceo, con lo que desaparecen las distorsiones en el espectro.

Cabe destacar el carácter cromático de este efecto. La relación entre la intensidad de los fantasmas y el máximo central crece linealmente con la frecuencia ν_0 . Por tanto el efecto puede tener gran importancia en la zona del visible, aún cuando pueda pasar desapercibido en la zona del IR medio o lejano. De ahí que este aspecto deba ser considerado con especial atención en la espectroscopía ICLAS.

- 3) Finalmente, el valor de ϵ_3 puede variar de forma aleatoria tanto en función del tiempo como de la diferencia de caminos ópticos. Ejemplos prácticos pueden encontrarse en las variaciones electrónicas en el sistema de servocontrol, la falta de linealidad en el movimiento del espejo debida a fricciones mecánicas, vibraciones acústicas, etc. Asimismo, cualquier alteración que se produzca en la medida de la señal del interferograma del láser de referencia, se traduce en una alteración de la determinación de δ .

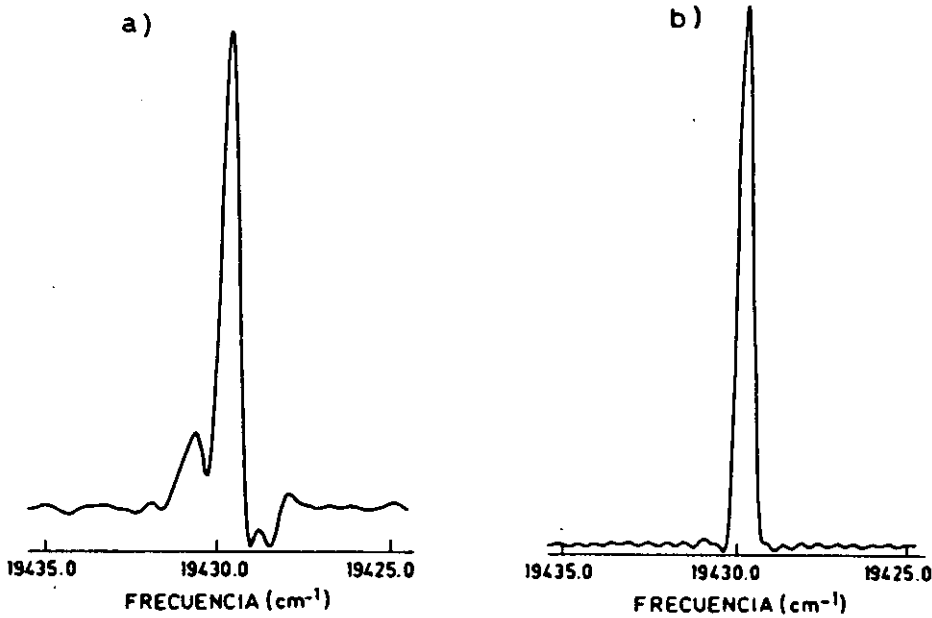


Figura 4.22. Efecto de una distorsión de fase periódica: espectro de la emisión en modo único de la línea a 514 nm de un láser de Ar^+ .

En todo caso, cualquiera que fuese la relación de ϵ_3 con δ , ésta se puede desarrollar siempre en serie de Fourier de funciones periódicas, por lo que todos los efectos discutidos previamente se hacen extensivos a este caso, incluidos la forma de los perfiles y su simetría con respecto a ν_0 .

Hasta aquí se han considerado cada uno de los tipos de error por separado. Igualmente se podría hacer un tratamiento conjunto de todos ellos. Si así lo hicieramos los errores aditivos permanecerían independientes, mientras que aparecerían términos cruzados combinando los dos tipos de errores multiplicativos. Estos términos de segundo orden, pueden conducir a nuevas distorsiones que aparezcan a frecuencias $\nu_0 + (\gamma + \beta)$ o $\nu_0 - (\gamma + \beta)$, que en general serán mucho menos intensas que las ya descritas.

La eliminación de estos errores sistemáticos debe hacerse preferentemente en su origen debido a que las correcciones *a posteriori* suelen ser difíciles y cuestionables cuando se desean resultados

precisos. Su apariencia en el espectro a menudo es suficiente para adivinar la causa que los está provocando. En resumen se puede concluir que:

- 1) Los errores sistemáticos se dividen en dos grupos: a) los aditivos, que no modifican el perfil espectral y que aparecen generalmente como formas que perturban el espectro en zonas localizadas generalmente fuera de la zona en estudio, y b) los multiplicativos, que pueden llegar a provocar drásticas alteraciones en el perfil espectral. Este grupo engloba dos tipos de efectos claramente diferenciados: i) Los errores de fase, que son cromáticos y producen "bandas" antisimétricas, y ii) errores de intensidad, acromáticos y simétricos con respecto al espectro sin perturbar. Un tercer grupo lo constituirían los efectos debidos a la no linealidad del detector que provoca la aparición de bandas a frecuencias doble, triple, cuádruple de la frecuencia original.
- 2) Todos los errores sistemáticos pueden ser dependientes bien del tiempo o bien de la diferencia de camino. Su apariencia en el espectro puede depender de las condiciones experimentales. Los que dependen del tiempo, que promedian a cero si son periódicos, cambiarán de posición si se varía el modo de colección, mientras que los que dependen de δ son reproducibles aún variando las condiciones de colección.
- 3) Se puede decir que estos errores acompañan siempre a cualquier experimento, por lo que deben reducirse siempre al mínimo posible.

Estudio de la evolución temporal de las absorciones

Los espectrómetros ICLAS diseñados para operar en onda continua tienen una importante limitación con respecto a los sistemas pulsados como es el hecho de no poder controlar el tiempo de generación, definido como el tiempo transcurrido desde que se inicia la emisión del láser hasta que ésta es analizada.

Para salvar esta limitación y poder llevar a cabo un estudio de la evolución temporal del láser y sus absorciones, se han introducido ciertas modificaciones sobre el sistema experimental descrito en el capítulo 3. La idea fundamental consiste en modular la emisión del láser de colorante. Dicha modulación se debe sincronizar con el sistema de muestreo del interferómetro por TF. Para ello, se ha realizado un estudio previo del sistema de adquisición de datos en el interferómetro, con el fin de averiguar en qué preciso instante se muestrea el interferograma. También ha sido necesario adaptar el interferómetro por TF, diseñado originalmente para trabajar con fuentes de radiación continuas, para la detección de la radiación modulada procedente del láser.

Los dos últimos apartados se dedican al estudio de la dinámica del láser, en primer lugar libre de absorciones, y posteriormente utilizando como muestra el oxígeno atmosférico.

5.1. ANTECEDENTES.

Los trabajos de Keller⁴ y Baev¹⁷ utilizando láseres pulsados predecían un aumento de la sensibilidad del espectrómetro al incrementar la duración de los pulsos del láser. Esta predicción estaba basada en la idea de considerar el resonador del láser como una célula multipaso, de manera que la longitud efectiva de la muestra, cuando ésta llena por completo la cavidad, viene dada por la distancia recorrida por los fotones en el tiempo que dura el pulso láser, $L_g = c \cdot t$. En un sistema continuo, el tiempo a considerar sería la vida media de los modos longitudinales antes de extinguirse por efecto de las inestabilidades del láser.

La primera referencia a un estudio experimental de la evolución temporal de las absorciones data del año 1.975, y fué llevado a cabo por Antonov y colaboradores¹⁸. Estos autores utilizaron un modulador electro-mecánico (chopper) para interrumpir periódicamente la radiación de bombeo de un láser de colorante. Con este sistema registraron las absorciones atmosféricas en torno a 16.900 cm^{-1} , observando que éstas crecían al aumentar la duración de los pulsos. Introdujeron el concepto de tiempo de generación como el tiempo que transcurre desde que se inicia la acción láser hasta que ésta alcanza el detector. El principal inconveniente de este sistema experimental es que, al igual que en los sistemas pulsados, el detector está recibiendo información del perfil del láser durante todo el tiempo que dura el pulso y por lo tanto, está integrando la emisión del láser en todo ese intervalo.

Ese mismo año, el grupo de Schröder²⁰ utilizó un láser de colorante bombeado por una lámpara de flash, para generar pulsos de radiación láser con una duración de unos 350 ns. Dentro de la cavidad colocaron una célula termostatzada de I_2 . Entre el láser y el detector, los autores situaron una célula de Pockels con un cristal de KD^*P (KD_2PO_4) en su interior, un material birrefringente que tiene la propiedad de rotar el plano de polarización de la luz cuando se ve sometido a un cierto potencial. A continuación, un prisma de Glan permitía seleccionar radiación que llegaba al detector en función de su polarización. Todo el conjunto actúa a modo de obturador de la radiación emitida por el láser, transmitiendo hacia el detector tan sólo una ventana temporal de unos 10 ns que se podía barrer a lo largo de todo el pulso láser. Con ello evitan que el detector integre la señal durante todo el pulso.

Con este sistema experimental observaron que las absorciones van creciendo de forma lineal durante un tiempo corto comparado con la duración del pulso láser, hasta que se llega a una saturación que se alcanza aproximadamente cuando el láser alcanza también su máxima intensidad.

Un resultado idéntico fué obtenido por el grupo de Baev³⁵ en 1.978 con dos sistemas experimentales distintos. Un montaje similar al de Antonov, con un láser de colorante bombeado por otro de Ar^+ chopeado, y un láser de Nd^{+3} en el que controlaban la duración de los pulsos a base de variar la magnitud de la descarga de la lámpara que produce la inversión de población. En ambos casos, aún

pudiendo alcanzar pulsos de mayor duración, el aumento de las absorciones cesaba por encima de unos 3 ms. Estos resultados indicaban que la longitud efectiva de la muestra estaba limitada no por la duración de los pulsos, sino por el tiempo de vida medio de los modos longitudinales, el cual depende de la estabilidad del láser. De ahí la importancia de obtener una buena estabilidad en el láser para conseguir una mayor sensibilidad.

Dos años más tarde, este mismo grupo de investigadores publicó un nuevo estudio realizado con el montaje del láser de colorante⁶². En él observaron que, en ausencia de absorbedor, el perfil de emisión del láser de colorante se hacía cada vez más estrecho a medida que aumentaba la frecuencia de bombeo, siguiendo una ley parabólica. Al mismo tiempo observaron fluctuaciones en la posición del centro de la banda de emisión. Al introducir un absorbedor en la cavidad, la disminución de la anchura espectral del láser venía acompañada por un aumento exponencial de las absorciones, hasta un límite de 4 ms aproximadamente.

En 1.982 se publicó un excelente trabajo del grupo del profesor F. Stoeckel en el que se presentaba un completo estudio de la evolución temporal del perfil de emisión de un láser de colorante⁷⁶. El sistema experimental utilizaba un modulador Electro-Optico para interrumpir periódicamente la radiación de bombeo del láser de colorante. A la salida de éste se colocaba un modulador Acusto-Optico que solamente permitía el paso de la radiación hacia el detector durante un intervalo de 10 μ s. El control del tiempo de generación se conseguía barriendo ese intervalo a lo largo de todo el pulso láser. Con este método se reduce a tan sólo 10 μ s el intervalo durante el cual el detector está integrando la señal emitida por el láser.

Estos autores comprobaron experimentalmente la validez de la ley de Lambert-Beer modificada para tener en cuenta la longitud efectiva de la muestra en Absorción Intracavidad³⁵:

$$I = I_0 e^{-\kappa(L)c t_g} \quad [5.1]$$

donde l es la longitud de la muestra cuyo coeficiente de absorción es κ , L es la longitud de la cavidad del láser, c la velocidad de la luz y t_g es el tiempo de generación. La expresión anterior establece una relación de linealidad entre la absorción por parte de la muestra ($\log I_0/I$) y el tiempo. Por consiguiente, al representar gráficamente ambas magnitudes se deben obtener líneas rectas, a partir de cuyas pendientes es posible obtener el coeficiente de absorción de la muestra.

El trabajo anterior tuvo su continuidad en una serie de publicaciones^{85,86,94,95,97,98,103,106,111,113} en las cuales se aplicaba este sistema experimental al estudio de distintas especies absorbentes. En ellos los autores estudiaron la evolución de la emisión del láser tanto en presencia como en ausencia de absorbedor intracavidad. Comprobaron que el perfil de emisión del láser se ajusta muy bien a una

forma Gaussiana que, al aumentar el tiempo de generación disminuye su anchura y aumenta su altura máxima, hasta alcanzar un régimen constante en el que estos parametros ya no varían. Por otra parte, al aumentar el tiempo de generación se observaba un desplazamiento del máximo hacia menores frecuencias, que se han atribuido a fluctuaciones en el índice de refracción del medio intracavidad.

A la vista de todos estos trabajos, la gran importancia del tiempo de generación como parámetro determinante en las técnicas de Absorción Intracavidad nos impulsó a llevar a cabo en el presente trabajo un estudio de la evolución temporal de las absorciones realizado con el interferómetro por Transformada de Fourier.

5.2. ESTUDIO DEL SISTEMA DE ADQUISICION DE DATOS DEL INTERFEROMETRO.

Para poder llevar a cabo un estudio de la evolución temporal del perfil espectral de la radiación emitida por el láser, tanto con absorciones como sin ellas, es preciso modular su emisión. Ahora bien, puesto que el muestreo de la señal del láser por parte del interferómetro no es un proceso continuo, sino que se realiza a intervalos discretos, la modulación del láser debe ir sincronizada con el sistema de muestreo, lo cual puede entrañar cierta dificultad. De lo contrario, podría ocurrir que el interferómetro fuese a muestrear un dato en un momento en el que el láser no estaba emitiendo. Por lo tanto, el primer paso consiste en determinar en qué preciso instante se produce el muestreo del interferograma, y cuánto tiempo dura éste.

Para ello, la única información facilitada por el fabricante es que todo el mecanismo de muestreo en el interferómetro está gobernado por el interferograma del láser de He-Ne. Más en concreto, existe una señal denominada SCLK (Sample Clock), disponible a través del panel frontal del interferómetro, cuya frecuencia coincide exactamente con la frecuencia de muestreo, por lo que cabe pensar a priori que sea ésta la señal que controle el disparo del proceso de adquisición de datos en un determinado punto del ciclo.

El método ideado para reproducir la "función de muestreo" del interferómetro consiste básicamente en introducir una señal eléctrica conocida en el interferómetro y posteriormente analizar la respuesta de éste. La señal de entrada estaría formada por un tren de pulsos cuadrados muy estrechos que se

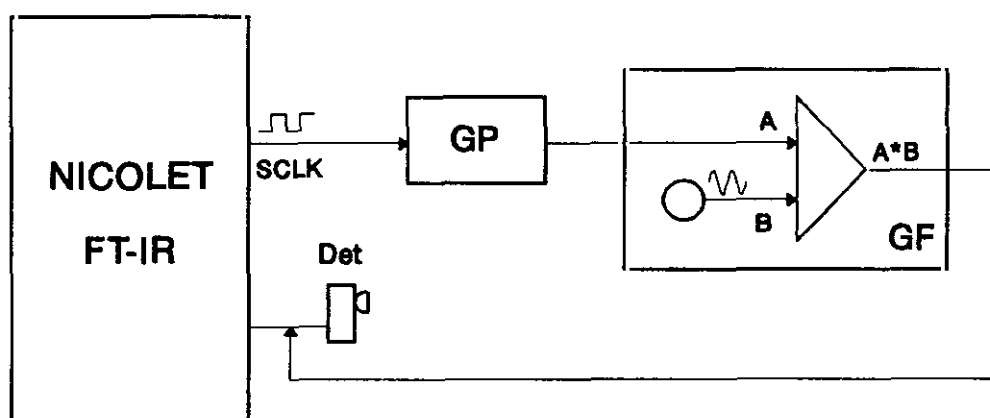


Figura 5.1. Esquema utilizado para determinar la función de muestreo del interferómetro por TF.

repetirían a la misma frecuencia que la señal SCLK. Suponiendo que el muestreo se efectúa siempre en el mismo instante dentro de cada periodo, al ir barriendo los pulsos simulados a través de la señal SCLK, éstos sólo podrán ser detectados cuando su posición coincida con el intervalo de muestreo. En caso contrario, el interferómetro no verá señal alguna.

Para poner en práctica esta idea se ha dispuesto el montaje experimental esquematizado en la figura 5.1. La señal SCLK del panel frontal del interferómetro se utiliza como señal de disparo externa en un generador de pulsos (GP) de la casa Stanford, modelo DG-535. De esta manera se consiguen un tren de pulsos rectangulares con la frecuencia apropiada, con una duración variable y con un retardo respecto a la señal de disparo también variable.

Con este esquema se consigue una señal en la cual todos los pulsos son idénticos entre sí (tienen la misma amplitud), de manera que, aunque coincidieran perfectamente con los intervalos de muestreo, el interferómetro detectaría siempre una señal constante, que finalmente se perdería en los filtros electrónicos. Para evitar este inconveniente, la cadena de pulsos se debe modular con otra señal variable. Para ello se ha utilizado un generador de funciones (GF), modelo HP-3312A de la casa Hewlett Packard, que permite seleccionar una señal de forma sinusoidal, cuadrada, o triangular, de frecuencia variable (por similitud con los interferogramas se ha utilizado la función sinusoidal). Tiene además la posibilidad de modular la función generada con una señal externa, que en este caso es la salida del generador de pulsos.

Con el montaje anterior se ha generado un tren de pulsos disparados por la señal SCLK, con una duración de $1\ \mu\text{s}$ y con una amplitud de 4 Volts, modulados por una función sinusoidal con una frecuencia de 33 KHz y una amplitud de 1 Volt (véase figura 5.2). El retardo entre las dos señales, se puede variar a voluntad desde el generador de pulsos.

La señal de prueba se introduce directamente en la etapa electrónica del Nicolet, en lugar de la señal eléctrica generada por el detector, a través del conector BNC disponible para el segundo detector del interferómetro: un Bolómetro preparado para realizar espectroscopía en la región del IR lejano. Paralelamente, esta señal se dirige también a uno de los canales de entrada de un osciloscopio. En el otro canal se introduce la señal SCLK, que sirve a la vez de señal de disparo. Visualizando ambos canales en pantalla, se puede averiguar la posición relativa de los pulsos con respecto a la señal SCLK, que depende solamente del valor del retardo seleccionado en el generador de pulsos.

Los parámetros seleccionados en el interferómetro han sido similares a los utilizados al obtener espectros reales, con la salvedad de los filtros electrónicos cuyos márgenes se han ampliado al máximo, estableciendo sus frecuencias de corte en 10 Hz y 100 KHz:

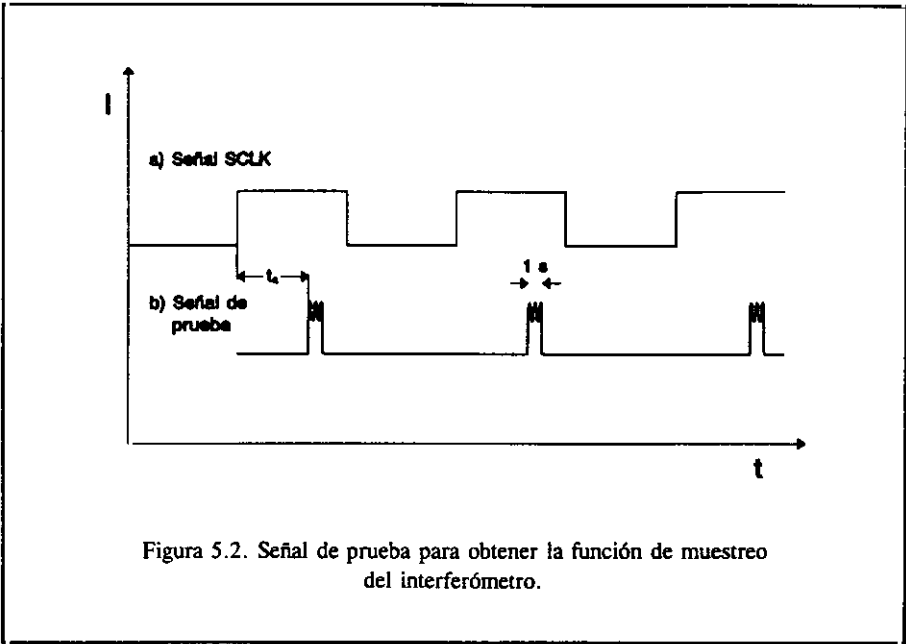


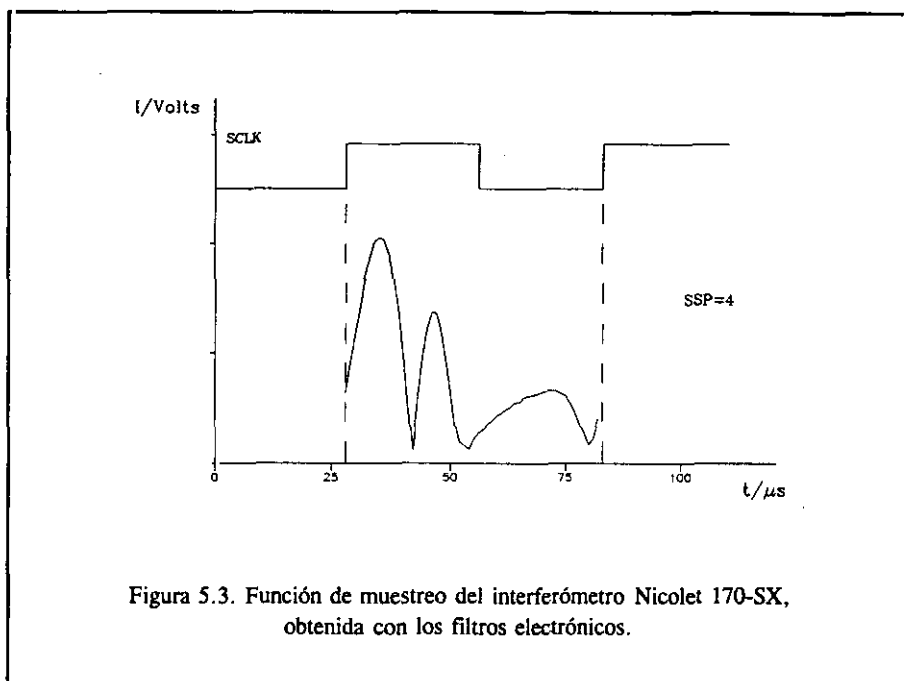
Figura 5.2. Señal de prueba para obtener la función de muestreo del interferómetro.

NDP = 4096	FSZ = 5632	DET = 2
SSP = 4	LPS = 7	HPS = 0

Los pulsos se han ido barriendo a lo largo de la señal SCLK modificando el retardo del generador, t_d . Para cada posición se ha registrado un único interferograma en el Nicolet, con el fin de evitar que los "interferogramas" simulados promediasen a cero, dado que se trata de señales sinusoidales con fases aleatorias. La estimación del grado de respuesta del Nicolet frente a la señal de entrada se ha realizado en base a la medida de la amplitud pico-pico del interferograma sobre la pantalla del ordenador.

La función de muestreo obtenida, es decir, la medida de la respuesta del interferómetro al variar la posición de los pulsos, se muestra en la figura 5.3. Según esta gráfica, el Nicolet está realizando el muestreo de la señal durante prácticamente todo el ciclo SCLK, aunque con distinto grado de respuesta en cada punto, como sugieren los tres máximos que aparecen. Funciones similares se obtuvieron para distintos valores del parámetro SSP, lo cual indica que este parámetro no afecta a la forma de la función.

Esta función de muestreo no responde en absoluto a la función que era de esperar a priori. Suponiendo que la ventana de muestreo del Nicolet fuese cuadrada (que sería lo esperable), la función de muestreo debería ser el resultado de la convolución de ésta con el pulso generado.



Para investigar esta discrepancia, se realizó también otra prueba en la cual el generador de pulsos proporcionaba dos pulsos independientes dentro del ciclo SCLK, separados un cierto intervalo. El resultado fué que la señal detectada por el Nicolet era la suma de las obtenidas con los pulsos individuales, lo cual parecía indicar que efectivamente el interferómetro estaba muestreando en un amplio intervalo de tiempo.

Posteriormente se pudo averiguar que la función de muestreo obtenida era una consecuencia de la deformación de la señal de entrada por efecto de los filtros de la etapa electrónica del interferómetro. En efecto, a pesar de haber reducido al máximo los dos filtros electrónicos, el filtro de paso alto (HPS) está eliminando todas la señales cuya frecuencia sea inferior a 10 Hz, lo cual significa que está realizando también un filtrado de la "componente continua" de la señal de pulsos. Esto se traduce en la práctica en una variación del nivel de cero de dicha señal, que se sitúa en un valor promedio que no coincide con el valor cero real, lo cual da lugar a que el interferómetro pueda detectar un valor en la señal allí donde no lo hay. Por su parte, el filtro de paso bajo (LPS) elimina todas aquellas frecuencias por encima de 100 KHz, lo que también produce deformaciones en señales muy rápidas (inferiores a 10 μ s), como son en este caso las subidas y bajadas de los pulsos. Obviamente, en estas condiciones el convertidor A/D está recibiendo la señal de entrada, con los pulsos de 1 μ s, completamente distorsionada.

La confirmación de esta hipótesis se obtuvo después de abrir la unidad electrónica NIC-7001P del interferómetro. Los dos filtros electrónicos poseen sendos puntos de chequeo para las señales de

entrada y salida. De esta manera es fácil comprobar con un osciloscopio que la señal de pulsos a la entrada del filtro de paso alto (HPS) presenta una forma correcta y sin embargo a la salida aparece totalmente deformada. Igualmente, se pudo comprobar que a la salida del filtro de paso bajo, el nivel de cero de la señal aparecía ligeramente modificado.

Afortunadamente, el NIC-7001P está diseñado de manera que cada una de las etapas descritas en el apartado 3.2.2 (Figura 3.13) corresponde a una tarjeta electrónica independiente, que va montada sobre un conector localizado en la tarjeta principal. De esta forma se pueden eliminar fácilmente las tarjetas de los filtros sin afectar al resto de la electrónica. La única precaución a tener en cuenta es que al retirar dichas placas queda interrumpido el flujo de la señal eléctrica. Para evitar esta discontinuidad, se deben puentear los terminales correspondiente a las señales de entrada y salida (posiciones 2 y 3 respectivamente) en los conectores sobre los que estaban ensambladas las placas.

Sin más modificaciones se han repetido las medidas anteriores para reproducir la función de muestreo, con el resultado que se presenta en la figura 5.4. En este caso sí se obtiene un perfil similar al de una función gaussiana, en una posición fija y determinada dentro del periodo SCLK. Nuevamente se obtuvieron idénticos resultados variando el parámetro SSP.

A la vista de esta figura se puede deducir que el muestreo del interferograma de IR (o del láser este caso) comienza en los puntos donde se produce la bajada de la señal SCLK. Por tanto, es lógico pensar que sea éste el suceso que desencadene todo el proceso de adquisición de datos en el interferómetro.

La confirmación definitiva de esta hipótesis se obtuvo monitorizando en un osciloscopio las señales de entrada y salida de las tres tarjetas que componen el convertidor A/D de la etapa electrónica. La primera de ellas es un amplificador que la señal del interferograma atraviesa sin modificación aparente. Sin embargo, al analizar la salida de la segunda tarjeta, denominada "Sampler & Holder" (S/H), se pudo comprobar la existencia de unos puntos singulares, que coincidían precisamente con las caídas de la señal SCLK. En dichos puntos, la señal mantenía su valor constante durante un intervalo de tiempo aproximado de $9\ \mu\text{s}$, el suficiente para que la tercera tarjeta, el convertidor propiamente dicho, pueda completar el muestreo digital de la señal.

Hay que hacer notar que, aunque el convertidor tarda realmente casi $9\ \mu\text{s}$ en completar el muestreo, la funcionalidad del S&H manteniendo la señal constante durante todo ese intervalo permite realizar una medida puntual e instantánea: el valor resgitrado es el valor que tenía la señal en el instante en que se produjo la caída de la señal SCLK. En otras palabras, la gran ventaja de este diseño es que con él se evita que el convertidor A/D integre la evolución de la señal durante todo el intervalo de muestreo.

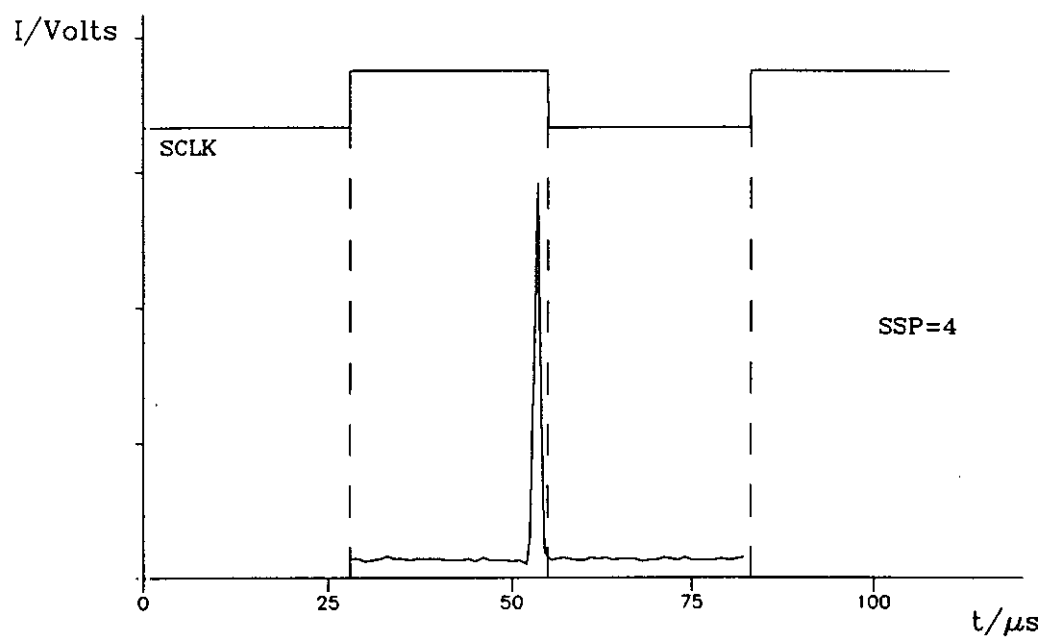


Figura 5.4. Función de muestreo del Nicolet 170-SX, obtenida tras retirar los filtros electrónicos.

5.3. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE LA EVOLUCION TEMPORAL DE LAS ABSORCIONES.

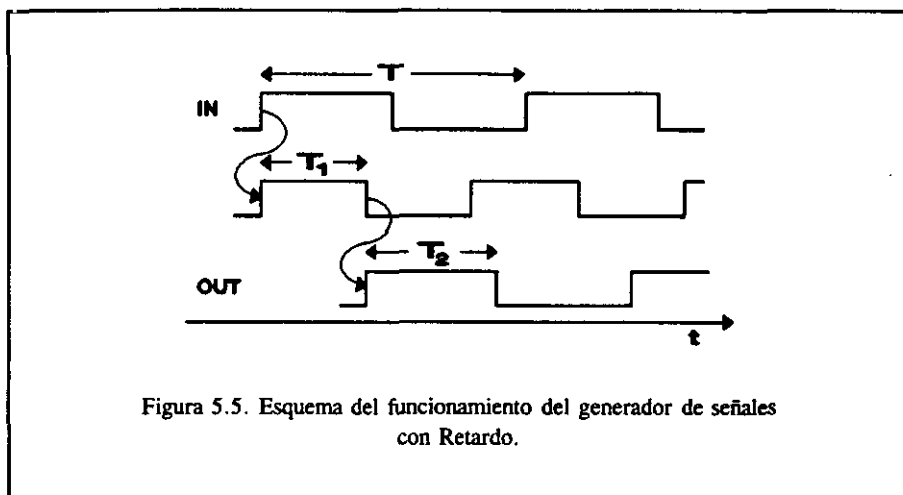
Una vez que se conoce perfectamente en qué instante se produce la adquisición de datos de la señal en el Nicolet, el paso siguiente es conseguir la modulación del láser, sincronizándola con el mecanismo de muestreo. En el siguiente apartado se describe el montaje experimental desarrollado y puesto a punto en el presente trabajo para estudiar la evolución temporal del láser.

5.3.1. La modulación del láser de colorante.

Para poder llevar a cabo el estudio de la dinámica del láser y de las absorciones, es necesario poder controlar el tiempo de generación, de manera que se puedan realizar medidas de la emisión del láser a distintos tiempos. Para ello son necesarios dos pasos: en primer lugar, conseguir modular el láser de colorante a la misma frecuencia que la señal de muestreo (SCLK), y posteriormente, introducir un mecanismo que permita controlar el desfase existente entre los pulsos de radiación láser y la función de muestreo.

Con este propósito se ha diseñado un circuito electrónico que, a partir de una señal de disparo, es capaz de generar una señal cuadrada de duración variable, y cuya posición relativa respecto al instante de disparo se puede variar a voluntad. El esquema de este circuito Generador de Señales con Retardo se presenta en el apéndice IX. Básicamente este dispositivo es un generador de pulsos cuyo funcionamiento se ilustra en la figura 5.5. Con el inicio de uno de los pulsos de la señal de disparo, se inicia un pulso interno de cuya duración T_1 se puede controlar desde un potenciómetro situado en el panel frontal. El final de éste dispara la creación de un segundo pulso, que constituye la señal de salida, y cuya duración T_2 se puede también variar desde un segundo potenciómetro localizado también en el panel frontal. La única restricción para la duración de los pulsos T_1 y T_2 es que la suma de ambos no exceda del periodo de la señal de disparo, con el fin de que el sistema quede listo para actuar en el siguiente ciclo.

En definitiva, el Generador de Señales con Retardo produce una señal de salida formada por un tren de pulsos cuya duración y fase se pueden variar a voluntad, y cuya frecuencia es idéntica a la de la señal de disparo. Esto la convierte en la señal ideal para producir la modulación en el láser de colorante, si como señal de disparo utilizamos la señal SCLK. En el esquema de la figura anterior, la duración del pulso T_1 permite controlar el desfase existente entre el comienzo de los pulsos del láser y los puntos de muestreo de la señal SCLK. En otras palabras, permite controlar el tiempo de generación, t_g . Cuando T_1 dura la mitad del periodo SCLK, t_g toma un valor mínimo ($t_g=0$). Desde este valor, el tiempo de generación va aumentando de forma continua a medida que se va

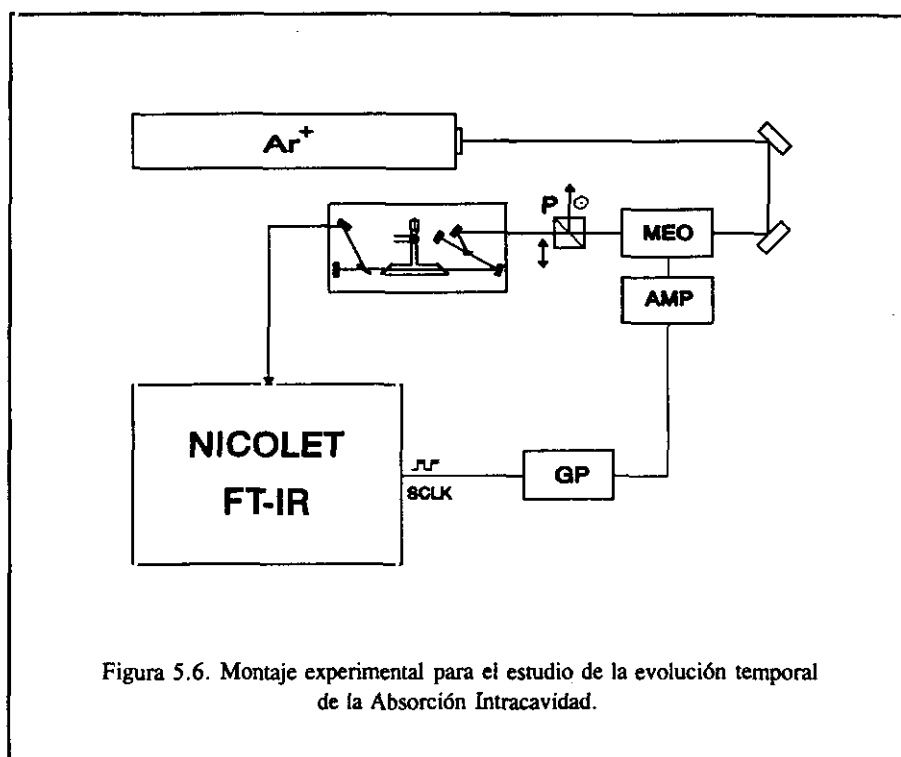


disminuyendo la duración de T_1 , hasta alcanzar un valor máximo igual a la mitad del periodo SCLK, cuando T_1 es nulo. Por consiguiente, utilizando en el Nicolet un parámetro de muestreo de $SSP=64$ con una velocidad del espejo de $VEL=40$ ($v=1.122 \text{ cm sg}^{-1}$), el periodo de la señal SCLK es de unos $900 \mu\text{s}$, lo que significa un rango de variación del tiempo de generación, t_g , entre 0 y $450 \mu\text{s}$. Este rango se puede ampliar simplemente disminuyendo el valor del parámetro SSP, o reduciendo la velocidad del espejo móvil.

Una vez que se dispone de una señal eléctrica apropiada, existen diversas formas de conseguir modular la radiación del láser de colorante. La manera más sencilla consiste en modular la radiación de bombeo, para lo cual en el presente trabajo se ha utilizado un modulador Electro-Optico, un elemento que convierte las variaciones en la señal eléctrica en una modulación de la intensidad del láser. El esquema del montaje completo se muestra en la figura 5.6.

El modulador Electro-Optico (MEO) es un dispositivo óptico en cuyo interior se disponen cuatro varillas de cristal de ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), un material birrefringente que, como se ha visto anteriormente, tiene la propiedad de rotar el plano de polarización de la radiación electromagnética cuando se le aplica una tensión en sus caras. Las varillas están inmersas en un fluido que sirve como interfase entre los índices de refracción de la varilla y del aire, y además actúa a modo de refrigerante para disipar el calor que se concentra en ellas. Para facilitar su alineamiento, todo el conjunto del MEO va montado sobre un soporte que le confiere 5 grados de libertad: desplazamientos x y z , 2 orientaciones angulares y rotación sobre su eje.

A la salida del modulador se coloca un prisma de polarización o prisma de Glan (P), colocado de forma que solamente transmite hacia el láser de colorante la radiación que está polarizada horizontalmente.



Para que la radiación de bombeo procedente del láser de Ar^+ , polarizada verticalmente, pueda transmitirse al láser de colorante, el modulador electro-óptico debe inducir un giro de 90° en el plano de polarización. Para lograrlo, el cristal del MEO se somete a una tensión entre 200 y 300 Volts. Este margen de tensiones se consigue amplificando la señal eléctrica que proviene del Generador de Pulsos con Retardo (GP). El Amplificador (AMP) utilizado dispone de dos controles. El primero regula el BIAS o nivel de cero mientras que el otro hace lo propio con el nivel de ganancia. Ambos se deben ajustar, junto con la orientación del MEO, para conseguir transmitir el máximo de radiación hacia el colorante cuando el amplificador reciba señal del Generador de Pulsos. Al mismo tiempo, la transmisividad debe ser mínima en los intervalos en los que la señal del tren de pulsos es nula, si bien este ajuste es menos crítico puesto que es suficiente con que la intensidad transmitida quede por debajo del umbral de oscilación del láser de colorante.

Con este montaje se consigue modular en amplitud el láser de colorante, a partir de la señal producida en el generador de pulsos, con la flexibilidad que éste permite en cuanto a la selección de la duración y fase de los pulsos.

5.3.2. Adaptación del interferómetro para detectar señales moduladas.

La radiación modulada que emite el láser de colorante se envía a analizar al interferómetro, al igual que se hacía cuando éste operaba en onda continua. Al recibir esta radiación, el detector genera una señal eléctrica sobre la que va impresa el interferograma, con el mismo tipo de modulación. Cuando esta señal pasa a la etapa electrónica del interferómetro, se ponen de manifiesto los mismos problemas que se observaron con la señal simulada: el filtro de paso bajo (LPS) produce una deformación de las señales muy rápidas, mientras que el filtro de paso alto (HPS) elimina la componente continua del interferograma, modificando el nivel cero de la señal.

La forma más eficaz de eliminar esta distorsión es prescindir de nuevo de las tarjetas de los filtros que la provocan. Por ello, las placas fueron retiradas de los zócalos de la placa principal en los que se alojan normalmente, y se puentearon los conectores para evitar la interrupción de la señal.

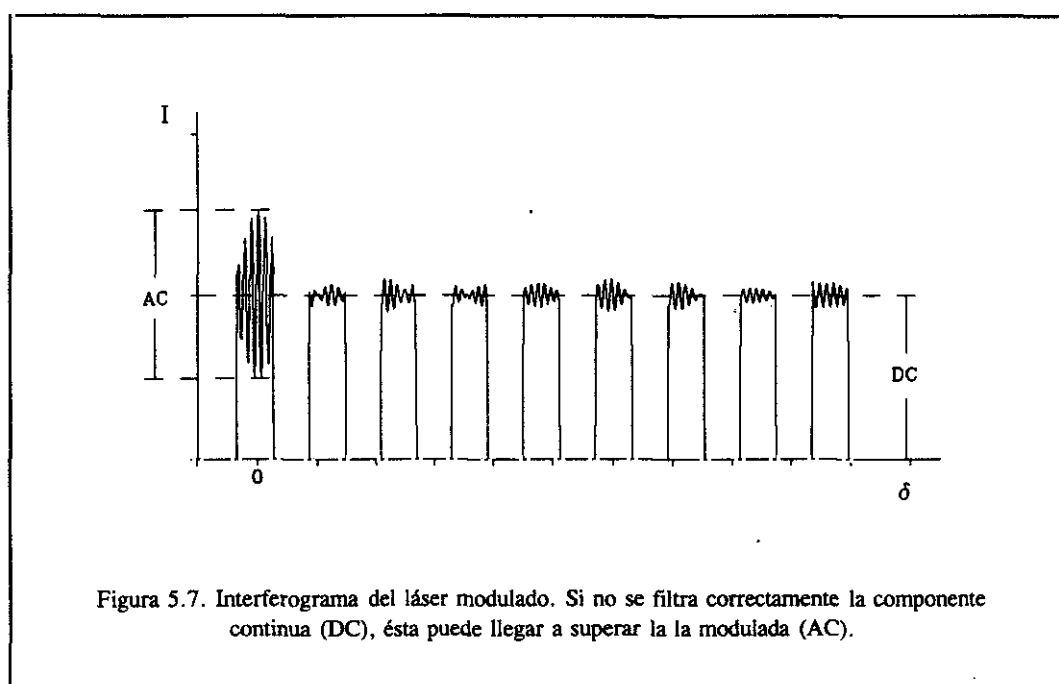
Posteriormente se detectó que aún habiendo eliminado el filtro de paso alto, el nivel de cero de la señal estaba siendo modificado. Según se pudo comprobar, esta circunstancia tenía su origen en el propio detector del interferómetro. Probablemente el preamplificador que éste lleva incorporado tenga un circuito que produce un filtrado analógico del interferograma, con un efecto similar al que produce la tarjeta HPS.

En estas condiciones se intentó registrar un espectro del láser de colorante, pero el resultado fué la aparición a escena de otro problema: A cada intento de registrar una serie de interferogramas, el proceso era abortado mostrándose en la consola el mensaje

OFFSET LARGER THAN SIGNAL ????

Se trata de una comprobación de rutina en la cual el sistema compara siempre las componentes AC y DC del primer interferograma de cada serie. En modo normal de operación, trabajando con el interferograma de una fuente de radiación continua, el filtro HPS se encarga de eliminar la componente DC. Por consiguiente, por pequeña que fuese la componente AC, si el filtrado se hace correctamente, ésta debe ser siempre mayor que la componente continua. Si no fuera así, el proceso se aborta indicando algún mal funcionamiento del sistema.

En este caso, al tratarse de una fuente de radiación modulada, la señal que llega al convertidor A/D tiene la forma que se muestra en la figura 5.7. Para mayor claridad se ha exagerado la duración de la componenete cuadrada de la señal, que representa los pulsos del láser. El nivel de cero ha sido modificado por el filtrado que realiza el preamplificador del detector.



Puesto que la modulación del láser está sincronizada con el muestreo del interferómetro, siempre que el convertidor A/D va a muestrear un dato, encuentra que el láser está emitiendo radiación. Por lo tanto, aunque para la electrónica la señal analógica es una señal modulada, la señal digitalizada que "ve" el ordenador es similar a la que produce una fuente de radiación continua, ya que nunca detecta los tramos de la señal en los que la intensidad es nula. La única diferencia es que, tal como se puede ver en la citada figura, la componente continua del interferograma tiene un valor no nulo, como si se estuviera produciendo un filtrado deficiente de la señal. La componente AC, por su parte, viene dada por el valor pico-pico de la señal en el punto de diferencia de caminos ópticos nula. Puesto que la componente DC es en este caso mayor que la AC, la aplicación FTIR muestra el mensaje de error y detiene el proceso de obtención de interferogramas.

Para poder evitar este error es preciso eliminar de alguna manera la "componente DC" de los interferogramas modulados. El método más sencillo a priori, dado que no se puede realizar mediante un filtrado analógico de la señal, consiste en sumar (o en este caso restar) a la señal del interferograma una señal de valor constante hasta conseguir llevar el nivel DC hasta el nivel de cero.

Esta es la funcionalidad que se consigue con el 'DC BIAS ADDER', un circuito electrónico que se ha diseñado en el presente trabajo, y cuyo esquema se presenta en el Apéndice X. El circuito va montado sobre una placa de circuito impreso que se conecta a uno de los zócalos de la placa principal que quedan libres al retirar las dos placas de los filtros, para lo cual ha habido que diseñar un conector apropiado. El circuito toma la señal de entrada por el terminal 2 del conector, le resta un

potencial constante (BIAS) y envía la señal obtenida al terminal 3 para que continúe camino hacia el convertidor A/D. La alimentación del circuito se obtiene del propio conector, de los terminales destinados originalmente a alimentar los filtros.

El nivel de BIAS que se añade al interferograma para "filtrar" la componente DC se puede regular desde un potenciómetro externo. El valor adecuado se selecciona visualizando en un osciloscopio la señal de entrada al convertidor A/D. Este valor no resulta muy crítico y en la práctica basta con hacer que el nivel de DC quede por debajo del de AC para poder pasar la validación inicial del Nicolet y poder registrar los interferogramas. Posteriormente la aplicación FTIR realiza un filtrado digital, en el que se elimina por completo la componente DC del interferograma.

Una vez que se consigue evitar el problema del "OFFSET LARGER THAN SIGNAL", el sistema puede obtener espectros de la radiación del láser modulado sin ningún problema, igual que si se tratara de una radiación continua.

5.3.3. Ventajas del sistema experimental modulado.

El sistema experimental descrito en los apartados anteriores permite la adaptación del interferómetro por Transformada de Fourier al estudio de la evolución temporal del láser y de las absorciones en espectroscopía de Absorción Intracavidad. Además, este montaje constituye la base para poder aplicar el interferómetro por TF a otros estudios espectroscópicos con resolución temporal, ampliando así en gran medida su campo de aplicaciones.

La ventaja más importante que presenta este montaje con respecto a otros sistemas experimentales presentados en la Bibliografía para controlar el tiempo de generación en las técnicas ICLAS es que, debido al diseño del convertidor A/D, es posible realizar medidas muy puntuales en el tiempo, evitando que se produzca la integración de la respuesta del detector durante un cierto intervalo.

El sistema proporciona un método sencillo para variar de forma continua el tiempo de generación, dentro de unos márgenes que, como se verá en el siguiente apartado, resultan más que suficientes para el estudio de la dinámica del láser, lo que también supone una ventaja respecto a otros sistemas propuestos.

Además, el sistema propuesto en este trabajo permite sacar también provecho de las ventajas propias de las técnicas de TF.

5.4. EVOLUCION TEMPORAL DEL LASER SIN ABSORBEDOR.

Con el montaje experimental descrito en el apartado anterior se ha llevado a cabo en primer lugar un estudio de la evolución temporal del láser de colorante en ausencia de absorbedor. Para ello, la emisión del láser se ha sintonizado en una zona donde no existen absorciones atmosféricas apreciables (alrededor de 16.605 cm^{-1}), y se han registrado cuatro series de espectros a distintos tiempos de generación.

El láser de bombeo utilizado en esta ocasión es un láser iónico de Ar^+ Spectra Physics, modelo 2020, que proporciona una potencia máxima de 8 Watios emitiendo en multilínea. En el láser de colorante se ha utilizado como medio activo una disolución de Rodamina-6G en una mezcla de Etilen-Glicol y Metanol. El espejo de salida es el de reflexión total por lo que, como se ha comentado anteriormente, el haz de radiación que se envía a analizar al interferómetro por TF es la fracción reflejada en la cuña de sintonía. Los parámetros del Nicolet son los mismos que en ocasiones anteriores, con una resolución de $0,06 \text{ cm}^{-1}$ y acumulando un total de 50 interferogramas. La potencia de bombeo se ha mantenido en $P^* = 1,4$.

En la figura 5.8 se muestra la evolución del perfil del láser de colorante en una serie de espectros obtenidos a distintos tiempos de generación. En ella se observa que el perfil de emisión se puede representar muy aproximadamente por una función Gaussiana, cuyo máximo se hace más intenso al aumentar t_g , a la vez que disminuye su anchura media. Este mismo comportamiento cualitativo había sido observado anteriormente por otros autores^{62, 76, 85, 95}.

Según Stoeckel *et al.*⁹⁵, a partir de modelos teóricos es posible deducir una expresión que describa cuantitativamente la evolución temporal del perfil promediado de la emisión del láser en ausencia de absorciones. Dicha expresión resulta ser

$$I(\nu, t) = \frac{I_0}{\Delta\nu_0} \sqrt{\frac{\gamma t_g}{\Delta\nu_0}} e^{-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_0}\right)^2 \gamma t_g} \quad [5.2]$$

donde I_0 es la intensidad total del láser en régimen estacionario, ν es la frecuencia espectral de la radiación, ν_0 la frecuencia en el centro de la curva de ganancia, $\Delta\nu_0$ es un parámetro relacionado con la anchura de banda, γ representa las pérdidas del resonador (relacionado con el tiempo de vida medio de los fotones en la cavidad) y t_g es el tiempo de generación.

La expresión anterior es una función Gaussiana que predice un aumento de la amplitud de láser con $(t_g)^{1/2}$, y una disminución paralela de la anchura de la emisión a media altura (FWHM):

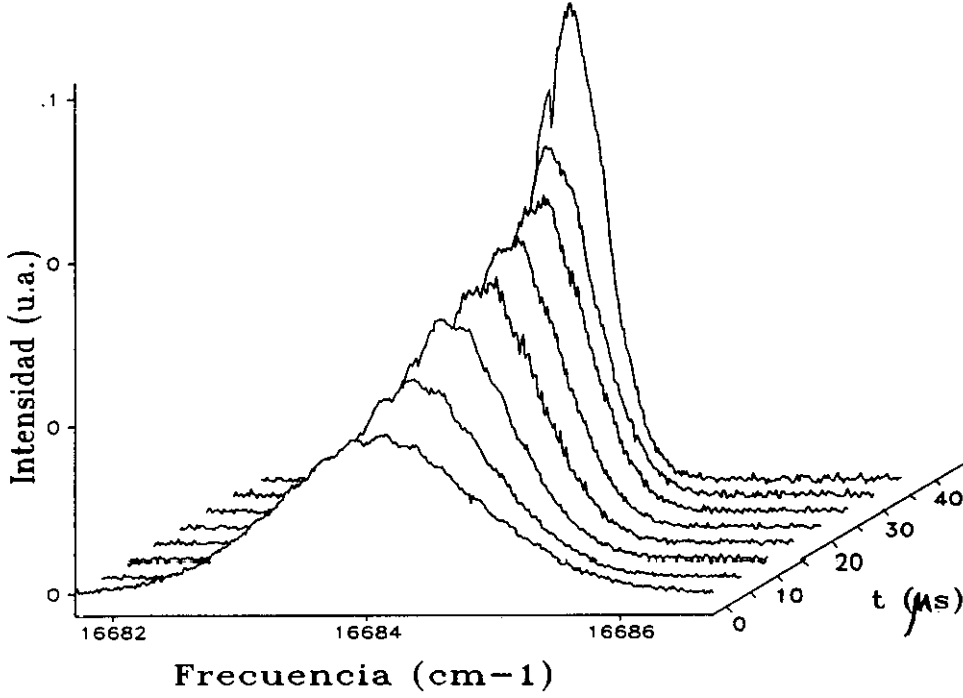


Figura 5.8. Evolución temporal de la emisión del láser de colorante.

$$I_{\max} = \frac{I_0}{\Delta \nu_0} \sqrt{\frac{\gamma t_g}{\pi}} \quad [5.3]$$

$$FWHM = 2 \Delta \nu_0 \sqrt{\frac{\log_e 2}{\gamma t_g}}$$

Para comprobar la validez de estas expresiones, sobre los espectros anteriores se ha medido la amplitud máxima y la anchura a media altura (FWHM) de los perfiles de emisión del láser. Los valores para la amplitud máxima se han representado gráficamente en la figura 5.9. Se han intentado diversos ajustes de los puntos experimentales a la expresión de Stoeckel con resultados poco satisfactorios. El mejor ajuste se consigue teniendo en cuenta solamente los puntos obtenidos a $t_g \leq 120 \mu s$, representado por la línea continua de la citada figura. Esto indica que a tiempos de generación cortos (hasta $100-120 \mu s$) existe efectivamente una proporcionalidad directa entre la amplitud del láser y con la raíz cuadrada de t_g . Sin embargo, a tiempos más largos, el ritmo de

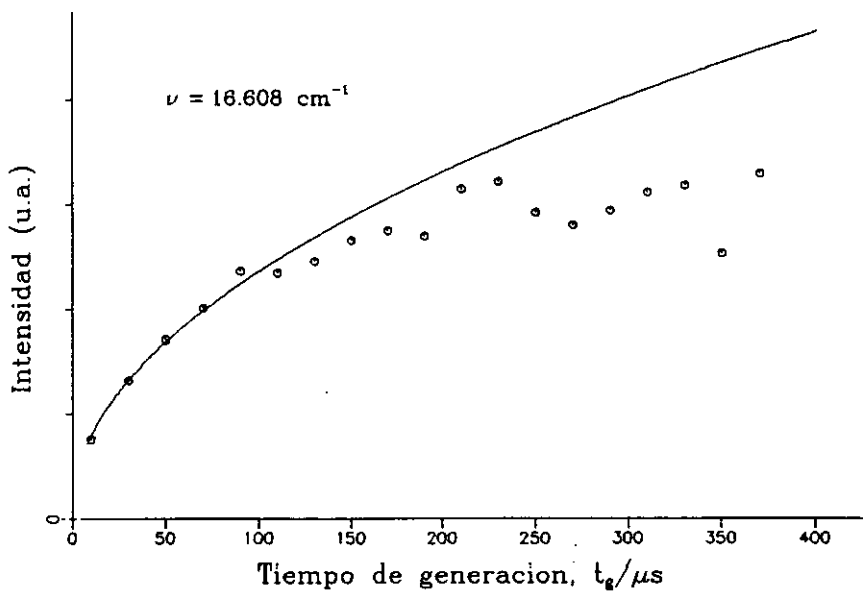


Figura 5.9. Variación de la intensidad máxima del perfil de emisión del láser con t_g .
Ajuste de los puntos obtenidos a $t_g < 120 \mu s$ a la ecuación [5.3].

crecimiento de la amplitud disminuye progresivamente hasta alcanzar ésta un valor constante, que coincide con la intensidad del láser en régimen estacionario.

Los datos de anchura a media altura se encuentran representados en la figura 5.10. En este caso, el producto $\text{FWHM} \cdot (t_g)^{1/2}$ no es constante, sino que crece monótonamente con t_g a partir de $110 \mu s$ aproximadamente, por lo que no es válido ajustar todos los puntos de la serie a una función hiperbólica como sugiere la segunda de las ecuaciones 5.3. Sí se logra un buen ajuste a una función de este tipo utilizando como antes solamente los primeros puntos de la serie ($t_g \leq 120 \mu s$). Consecuentemente, en la figura se observa que, igual que el caso anterior, los puntos se ajustan bien al modelo solamente por debajo de $120 \mu s$, llegando a alcanzar en el límite una anchura ligeramente mayor que la prevista.

Existe una segunda lectura de la figura 5.10, como es el hecho ya comentado de que la anchura de la emisión del láser no evoluciona estrechándose indefinidamente hasta alcanzar la emisión monomodo, como sería de esperar en un láser ideal con perfil de ganancia con ensanchamiento homogéneo, típico de los láseres de colorante. En las condiciones de bombeo utilizadas, la anchura

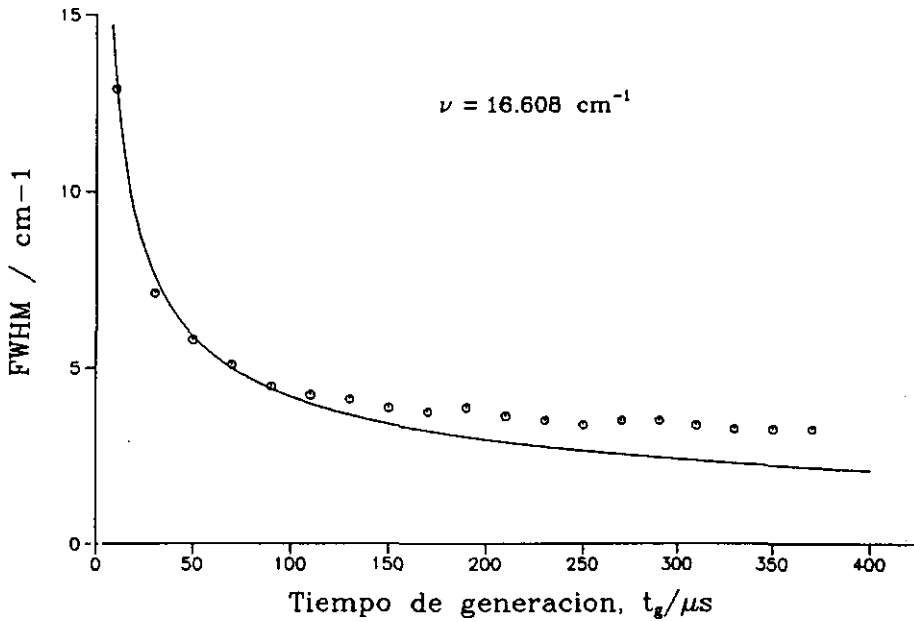


Figura 5.10. Variación de la anchura a media altura (FWHM) del perfil del láser con t_g . Ajuste de los puntos experimentales a $t_g < 120 \mu\text{s}$ a la ecuación [5.13].

mínima alcanzada fué de unos 3 cm^{-1} , lo que representa en este resonador un total de unos 200 modos oscilantes. Este hecho se ha atribuido por una parte al fenómeno del quemado de agujeros espaciales, y por otra, a la existencia de inestabilidades en el láser de colorante, principalmente fluctuaciones de la longitud de la cavidad causadas por fluctuaciones en el índice de refracción del medio intracavidad, y que pueden tener su origen tanto en el propio colorante (efectos térmicos de dilatación, burbujas en el jet, variaciones de la presión en el circulador...), como en el aire que llena la cavidad (ruido acústico) o en vibraciones mecánicas en los espejos y demás elementos intracavidad.

Se ha observado también en las cuatro series de espectros realizadas que existe un desplazamiento de la frecuencia del máximo de la emisión al aumentar el tiempo de generación. Sin embargo, en este caso no se puede afirmar que se trate de un corrimiento sistemático hacia el rojo como el que se ha descrito por ejemplo en la referencia 97 sino que más bien se produce en sentido aleatorio por lo que cabe atribuirlo nuevamente a las fluctuaciones en la cavidad del láser.

Otro aspecto interesante, observado en todas las series de espectros realizados, es el hecho de que el área bajo la curva que define el perfil de la emisión del láser, magnitud que está relacionada con

la energía de la radiación emitida, permanece constante (dentro de un margen de error menor del 10%) aunque el perfil de la emisión se vea modificado al variar el tiempo de generación. Este resultado confirma la teoría de que la evolución de la emisión de un láser homogéneo es debida a la redistribución de la energía disponible entre los distintos modos que pueden oscilar, los cuales compiten por todos los centros de ganancia. La redistribución hace variar el perfil del láser, pero la energía total se mantiene constante:

A la vista de todos estos resultados, se puede concluir que el láser de colorante utilizado en el presente trabajo presenta un comportamiento lineal al aumentar el tiempo de generación hasta tiempos del orden de 100-120 μ s. Por encima de este rango, la evolución continúa en régimen no lineal, hasta alcanzar un estado estacionario en torno a 350-400 μ s a partir del cual los modos oscilantes se autoextinguen debido a la inestabilidad del láser.

5.5. EVOLUCION TEMPORAL DEL ESPECTRO FT-ICLAS DEL OXIGENO.

En este apartado se describe el estudio de la evolución temporal del espectro ICLAS del oxígeno que se ha llevado a cabo utilizando el mismo montaje que en el apartado anterior, con el fin de comprobar la validez de la expresión [5.1] y demostrar que efectivamente es posible la medida de coeficientes de absorción. Para ello, la emisión del láser de colorante se sintonizó en torno a los 15.862 cm^{-1} , frecuencia a la cual aparecen las absorciones correspondientes a las líneas $^3\text{P}(11)$ y $^3\text{Q}(11)$ de la transición $b-X$. Se efectuaron diversas series de espectros variando el tiempo de generación entre 10 y $350 \mu\text{s}$, tomando como muestra el oxígeno atmosférico, sin célula intracavidad. En cada registro se han acumulado un total de 50 interferogramas. La resolución del interferómetro por TF se mantuvo, como siempre, en 0.06 cm^{-1} .

En la figura 5.11 se puede observar la evolución tanto del perfil espectral como de las absorciones al aumentar el tiempo de generación. En ella se aprecia claramente cómo la magnitud de las absorciones aumenta a medida que transcurre el tiempo, desde el inicio de la acción láser. Por su parte, el perfil del láser en general sigue el mismo comportamiento que se describió en ausencia de absorciones. Este resultado coincide plenamente con observaciones previas realizadas por otros autores con distintos sistemas experimentales^{18, 76}.

Otra característica digna de resaltar en la mencionada figura es la evolución de la forma de línea de las absorciones. A tiempos de generación muy cortos, las absorciones son perfectamente simétricas, con un perfil de tipo Voigt sobre la envolvente que representa la emisión del láser. Sin embargo, al aumentar t_g , las absorciones comienzan a deformarse progresivamente, apareciendo los perfiles asimétricos que se comentaron en el capítulo 2.1.4 como uno de los inconvenientes de las técnicas ICLAS a la hora de realizar medidas cuantitativas. Este comportamiento ha sido observado en todas las series de medidas realizadas, incluso con otras muestras distintas del oxígeno, llegando a apreciarse siempre la asimetría de línea al sobrepasar el margen de los $100 \mu\text{s}$. Por tanto, existe la posibilidad de reducir la asimetría de banda trabajando a tiempos de generación del láser bajos, si bien esto conlleva una disminución de la sensibilidad del espectrómetro.

La magnitud de las absorciones correspondientes a las dos transiciones del oxígeno observadas se ha estimado trazando manualmente una envolvente sobre el perfil del láser, a modo de línea base. Este método, como ya se ha comentado, está afectado por una imprecisión que resulta tanto mayor cuanto más intensas sean las absorciones y cuanto más deformadas aparezcan éstas, es decir, cuanto mayor sea t_g , puesto que ambas situaciones producen una mayor redistribución de la energía del láser entre los posibles modos oscilantes. Por lo tanto, el error en la determinación de I_0 será tanto menor cuanto menor sea el tiempo de generación del láser.

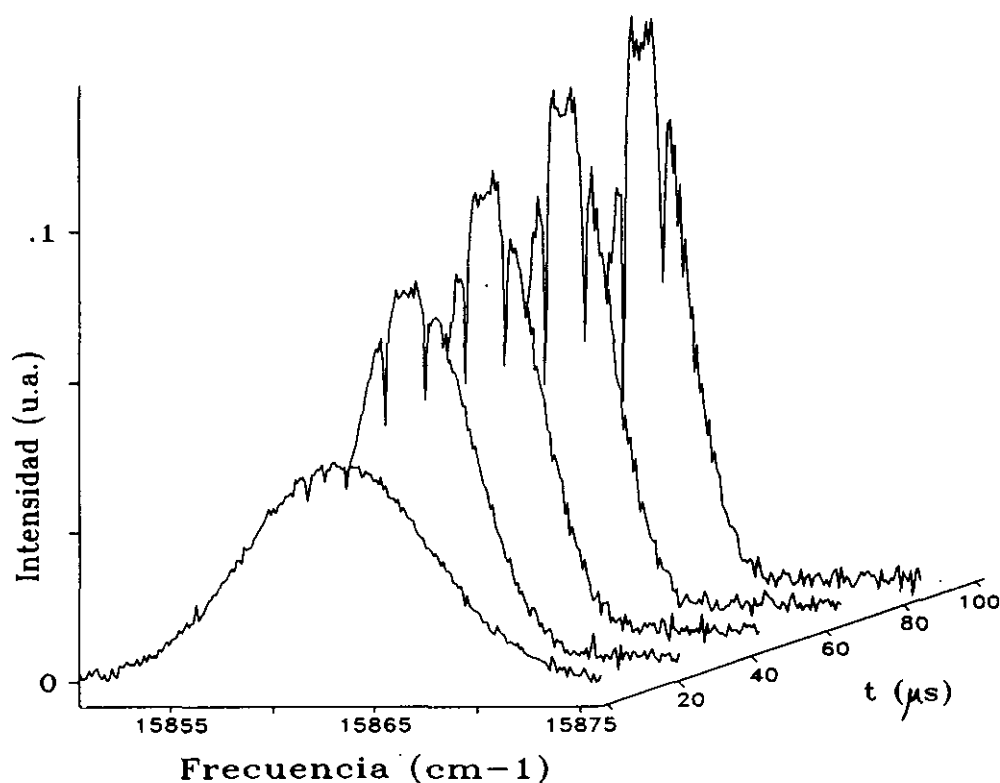


Figura 5.11. Evolución temporal del espectro FT-ICLAS de la transición $b-X$ del Oxígeno.

Los resultados para las dos transiciones del oxígeno observadas, $^{\text{P}}\text{P}(11)$ y $^{\text{P}}\text{Q}(11)$ se muestran en las figuras 5.12 y 5.13 respectivamente, en la cuales se ha representado la magnitud de las absorciones, medida como el $\log_e(I_0/I)$, frente al tiempo de generación. Sobre la figura se puede apreciar que a tiempos cortos, existe una variación prácticamente lineal de las absorciones con t_g , conforme al comportamiento descrito por la expresión [5.1]. Sin embargo, a tiempos muy largos, esta dependencia se pierde y los puntos pasan a presentar una distribución aleatoria. Este comportamiento cabe atribuirlo fundamentalmente a la imprecisión en la determinación de la línea base ya comentada, que aumenta paralelamente al cese progresivo del crecimiento de las absorciones.

Por lo tanto, a partir de los puntos obtenidos experimentalmente a tiempos cortos, mediante un simple ajuste a una recta por el método de mínimos cuadrados, se puede obtener de forma bastante precisa el valor del coeficiente de absorción de la muestra, $\alpha(\nu)$. Los valores de los coeficientes de

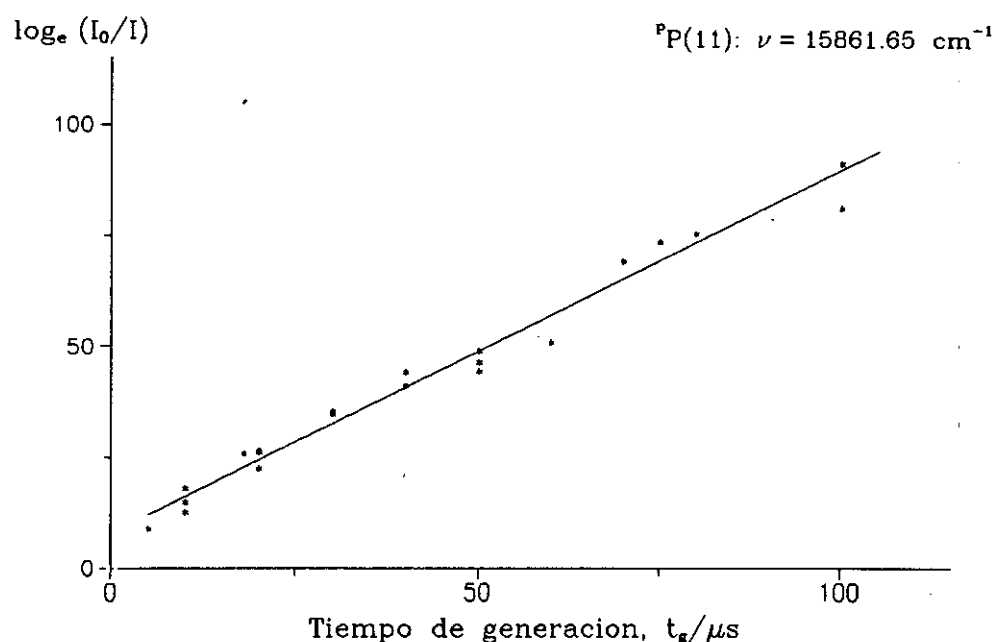


Figura 5.12. Determinación del coeficiente de absorción de la línea $^{\text{P}}\text{P}(11)$ de la transición $b\text{-X}$ de la molécula de oxígeno.

absorción obtenidos en el presente trabajo para las dos transiciones del oxígeno referidas, tomando solamente los puntos por debajo de $100 \mu\text{s}$, resultan ser:

$$^{\text{P}}\text{P}(11): \alpha(\nu) = (2,73 \pm 0,13) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

$$^{\text{P}}\text{Q}(11): \alpha(\nu) = (2,28 \pm 0,17) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

Estos valores se comparan en la tabla 5.1 con los publicados por otros autores para las mismas bandas.

Como conclusión a partir de los resultados obtenidos con el montaje experimental descrito en este capítulo se puede deducir que los espectros evolucionan en dos sentidos opuestos. Por un lado, al aumentar t_g aumenta también la sensibilidad, pero por contra, la forma de línea de las absorciones se hace más asimétrica haciendo más difícil e imprecisas las medidas. El primer tramo tiene la ventaja adicional de que garantiza la validez de la ley de Lambert-Beer modificada, una dependencia lineal entre las absorciones y el tiempo de generación que permite la medida experimental de los coeficientes

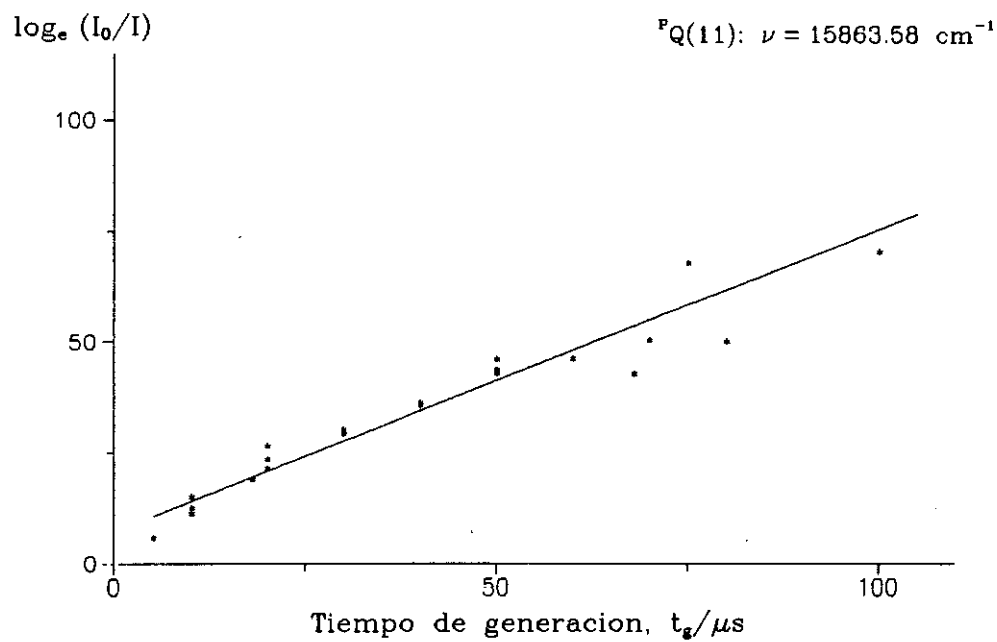


Figura 5.13. Determinación del coeficiente de absorción de la línea $P(11)$ de la transición $b-X$ de la molécula de oxígeno.

Tabla 5.1

Comparación de los valores obtenidos para el coeficiente de absorción del oxígeno.

línea	Atmanspacher ⁹³	Este trabajo
$\alpha[P(11)] / 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	1,36	2,73
$\alpha[P(11)] / 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	1,51	2,28

de absorción. Las condiciones óptimas de trabajo se deben obtener mediante una situación de compromiso entre ambos casos extremos, tratando de conservar siempre el tramo de linealidad de las absorciones. En el presente trabajo, estas condiciones se han establecido en torno a $t_g=100 \mu s$, por lo que la mayoría de los espectros se han registrado con este valor.

Espectros de aplicación

En este capítulo se presentan los espectros de diferentes muestras obtenidos con el espectrómetro FT-ICLAS desarrollado en el presente trabajo.

En primer lugar se describe el espectro del oxígeno, obtenido con el espectrómetro operando en la modalidad de onda continua. Se presentan las bandas (1-0) y (2-0) de la transición *b-X* del sistema atmosférico del O₂ en la región del visible, registradas utilizando distintos colorantes en el láser a fin de cubrir la región del espectro correspondiente.

A continuación se presenta el espectro del quinto sobretono de la tensión C-H y diversas bandas de combinación de la molécula de metano triplemente deuterada (CHD₃). A partir de las frecuencias observadas experimentalmente se han refinado las constantes moleculares existentes en la Bibliografía para esta molécula.

Finalmente, se presenta también el espectro correspondiente a la transición *B-X* de la molécula de Cl₂, registrado por primera vez en la región entre 16.000 y 16.200 cm⁻¹. Este espectro no había podido ser registrado con anterioridad por tratarse de líneas muy débiles para poder ser investigadas mediante técnicas convencionales. También se presenta por vez primera el espectro de absorción de la especie ³⁷Cl₂, registrado en la región próxima a 16.400 cm⁻¹.

6.1. EL ESPECTRO FT-ICLAS DEL SISTEMA $b-X$ DEL OXIGENO.

El oxígeno presenta una serie de absorciones en la región del visible que, si bien son muy débiles, se pueden poner de manifiesto sobre el espectro de la atmósfera terrestre cuando se utilizan grandes recorridos de muestra. Esta transición se ha venido a denominar sistema atmosférico o sistema rojo, dado que produce absorciones en esa zona del espectro.

Aunque algunas de las absorciones del O_2 en el visible eran conocidas ya desde comienzos del siglo pasado mediante los trabajos de Fraunhofer (1.817), las primeras observaciones sistemáticas se deben a Babcock y su grupo de colaboradores^{126,128}. A partir de estos trabajos, Mulliken¹²⁷ fue capaz de identificar esta serie de absorciones como una transición del tipo ${}^1\Sigma-{}^3\Sigma$. Más tarde, en 1.948, Babcock y Herzberg¹³⁰ fotografiaron el espectro solar desde el observatorio del Monte Wilson, detectando las absorciones producidas por la atmósfera sobre recorridos de hasta 100 km; paralelamente reprodujeron las absorciones más intensas en el laboratorio sobre recorridos de 30 m. A partir de sus observaciones, estos investigadores llevaron a cabo un minucioso estudio de las absorciones correspondientes a la molécula de oxígeno. Dado el elevado interés de esta molécula, en especial en el terreno de la astronomía y del medio ambiente, diversos autores han hecho del O_2 su objeto de estudio¹²⁹⁻¹³⁸. Una buena revisión de todos estos trabajos hasta 1.972 se puede encontrar en la publicación de Krupenie¹³⁵.

La molécula de O_2 , en buena aproximación, obedece el caso b) de Hund para el acoplamiento de momentos angulares, según el cual¹⁷¹ la distancia entre los dos núcleos de oxígeno es suficientemente pequeña como para que el campo eléctrico que éstos generan en la dirección internuclear fuerce al vector momento angular orbital L a realizar un movimiento de precesión alrededor del dicho eje. Como es sabido, las únicas orientaciones posibles de este vector con respecto al eje internuclear están cuantizadas por el número cuántico Λ . A continuación se produce el acoplamiento de este vector con el momento angular nuclear debido a la rotación de la molécula N , para dar un momento angular resultante K . Los valores que puede tomar el número cuántico de rotación K son:

$$K = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots$$

La interacción anterior se produce a través del campo magnético generado por la precesión del vector L (a lo largo del eje internuclear) y el que origina la rotación de los núcleos (perpendicular al anterior). Finalmente, el vector K se acopla con el vector momento angular de spin electrónico S para dar el momento angular total de la molécula, J . Los valores que puede tomar el número cuántico J para cada valor del número cuántico K son

$$J = (K+S), (K+S-1), \dots, |K-S|$$

salvo para el caso en que se cumpla que $K < S$, cada nivel K particular se puede desdoblar en $2S + 1$ subniveles.

Las absorciones que provoca la molécula de oxígeno en la región del visible corresponden, según la asignación de Mulliken, a una transición desde el estado electrónico fundamental, triplete $X^3\Sigma_g^-$ ($\Lambda=0, S=1$), al estado singlete excitado $b^1\Sigma_g^+$ ($\Lambda=0, S=0$). En moléculas diatómicas, esta transición está rigurosamente prohibida por las Reglas de Selección de dipolo eléctrico, puesto que se produce la violación de tres de ellas¹⁷¹: además de un cambio de multiplicidad singlete \leftrightarrow triplete ($\Delta S=1$), la transición se realiza entre estados $+ \leftrightarrow -$ y $g \leftrightarrow g$. En consecuencia, el mecanismo que la produce tiene que ser una interacción del tipo de dipolo magnético o de cuadrupolo eléctrico. En ambos casos siguen siendo transiciones prohibidas por tratarse de bandas de recombinación de estados de distinta multiplicidad, con $g \leftrightarrow u$, motivo por el cual las absorciones aparecen tan débiles en el espectro.

Las Reglas de Selección para una transición de dipolo magnético para una transición de este tipo son:

$$\Delta K = +1, -1, \text{ con } \Delta J = -1, 0 \text{ ó } +1.$$

En consecuencia, el espectro de la transición en cuestión está formado por las cuatro ramas $^P P$, $^P Q$, $^R Q$ y $^R R$, donde las letras P, Q y R corresponden a $\Delta J = -1, 0$ ó $+1$ respectivamente, y los superíndices hacen referencia a $\Delta K = -1$ (rama P) y $\Delta K = +1$ (rama R). No existe la rama con $\Delta K = 0$ (rama Q) puesto que está prohibida para transiciones $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ en moléculas que se ajustan al caso b) de Hund. En cuanto a las Reglas de Selección que gobiernan la interacción de cuadrupolo eléctrico, éstas son análogas a las anteriores, pero además están también permitidas las transiciones con $\Delta J = \pm 2$. Por consiguiente, el hecho de que no aparezcan las correspondientes ramas es en el espectro, viene a confirmar que se trata de una transición de dipolo magnético.

En la figura 6.1 se representan estas transiciones sobre el diagrama de niveles de energía de los dos estados electrónicos involucrados. La notación que se sigue para nombrar las líneas de absorción es

$$\Delta K \Delta J(K'').$$

Las dos subramas que componen la rama P producen una serie de dobletes en el espectro cuya separación aumenta progresivamente al aumentar el número cuántico K, degradándose hacia el rojo. Por su parte, las líneas de las dos subramas R van aumentando inicialmente su frecuencia, pero aproximándose gradualmente entre sí hasta alcanzar una frecuencia máxima. A partir de esta frecuencia, que define la cabeza de la banda, se invierte el sentido de crecimiento, y al mismo tiempo, el espaciado entre líneas comienza a aumentar de forma progresiva. Este es el comportamiento típico de una transición en la cual la distancia internuclear en el estado excitado (medida por la constante rotacional B_v') es mayor que la del nivel inferior (B_v'').

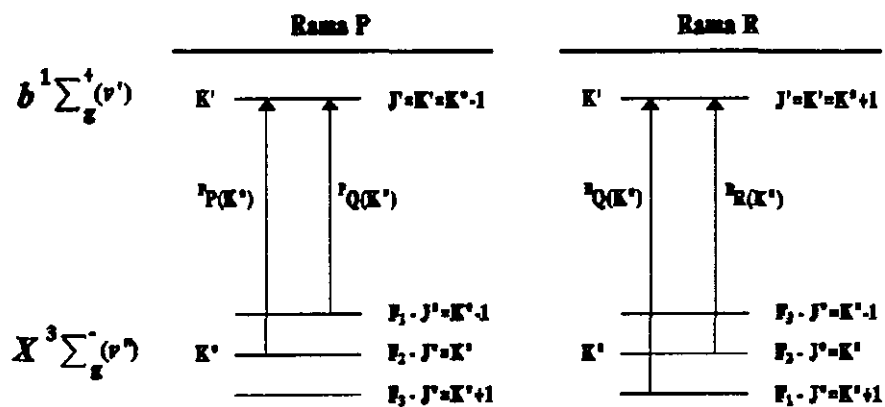


Figura 6.1. Diagrama de niveles de energía para la transición $b-X$ de la molécula de O_2 indicando las cuatro ramas que se observan en el espectro.

Un aspecto importante es también el hecho de que las líneas que corresponden a transiciones que parten de estados con K'' par, no aparecen en el espectro. Esta circunstancia se debe a una regla de selección adicional, aplicable solamente al caso de moléculas diatómicas homonucleares con spin nuclear cero, por la cual se prohíbe el cambio de simetría de los estados rotacionales (esta regla pierde su efecto cuando se sustituye uno de los átomos de la molécula por otra especie isotópica distinta).

TABLA 6.1

Constantes moleculares del O_2 : Orígenes y Cabezas de banda para el sistema atmosférico, $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$. (datos tomados de Krupenie¹³⁵)

Banda	Origen/cm ⁻¹	Cabeza/cm ⁻¹
(0-0)	13120,9085	13165,14
(1-0)	14525,6609	14558,
(2-0)	15902,4174	15928,
(3-0)	17251,0922	

TABLA 6.2

Constantes moleculares para el sistema atmosférico del O₂.
(datos tomados de Babcock & Herzberg¹³⁰)

Cte	X ³ Σ _g ⁻	b ¹ Σ _g ⁺
ω _e	1580,3613	1432,6874
ω _e χ _e	12,0730	13,95008
ω _e γ _e	0,0546	-0,01075
ω _e z _e	-0,00143	

En la tabla 6.1 se resumen las posiciones de los orígenes y las cabezas de banda para las transiciones que parten desde el nivel vibracional más bajo del estado fundamental, ³Σ_g⁻(v''=0) hacia los primeros niveles vibracionales del estado excitado, ¹Σ_g⁺. Las tres primeras han sido las más ampliamente estudiadas por los espectroscopistas, y se conocen por las denominaciones de banda-A (0-0), banda-B (1-0) y banda-γ (0-2). Los datos han sido tomados del trabajo de Krupenie¹³⁵, quién presentó una amplia recopilación de las constantes moleculares reportadas en la bibliografía para ésta y otras transiciones en la molécula de O₂. También se presentan en la tabla 6.2, los valores de las constantes moleculares ω_e, ω_eχ_e, ω_eγ_e y ω_ez_e, publicadas por Babcock y Herzberg¹³⁰ para los estados involucrados. Dichas constantes han sido utilizadas para llevar a cabo la asignación del espectro FT-ICLAS del oxígeno realizado en el presente trabajo.

El cálculo de los niveles de energía rotacionales se lleva a cabo mediante la conocida expresión,

$$F_v(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 + ... \tag{6.1}$$

la cual es aplicable tanto en el estado excitado (singlete) como en los niveles F₂(J''=K'') del estado fundamental. Los valores de la constante rotacional B y la constante de distorsión centrífuga D utilizados en el presente trabajo, tomados también de la referencia 135, se muestran en la tabla 6.3. Sin embargo, la expresión anterior no es válida¹³³ para calcular el desdoblamiento de los niveles F₁ y F₃ (J≠K) del estado fundamental triplete ³Σ. Para ellos hay que aplicar las expresiones deducidas por Watson¹³²:

$$\begin{aligned} (J''=K''+1): \quad F_1 = & J''(J''+1)B'' + (2\lambda-\gamma) + (B''-\lambda-\gamma/2) - \\ & - [(B''-\lambda-\gamma/2)^2 + 4J''(J''+1)(B''-\gamma/2)^2]^{1/2} \end{aligned} \tag{6.2}$$

TABLA 6.3

Constantes rotacionales para el sistema atmosférico del O_2 .
(datos tomados de Krupenie¹³⁵)

ν	$X^3\Sigma_g^-$		$b^1\Sigma_g^+$	
	B/cm^{-1}	D/cm^{-1}	B/cm^{-1}	D/cm^{-1}
0	1,43768	5,02	1,391382	5,486
1	1,4220	4,8	1,373135	5,588
2	1,4068	3,6	1,354785	5,651
3	1,3886	4,7	1,33646	5,95

$$(J''=K''-1): \quad F_3 = J''(J''+1)B'' + (2\lambda - \gamma) + (B'' - \lambda - \gamma/2) + \quad [6.3]$$

$$+ [(B'' - \lambda - \gamma/2)^2 + 4J''(J''+1)(B'' - \gamma/2)^2]^{1/2}$$

donde el parámetro λ es una medida del grado de acoplamiento del momento angular de spin S sobre el eje internuclear, es decir, es una indicación de que la molécula no se ajusta exactamente al caso b) de Hund de acoplamiento de momentos angulares. El otro parámetro, γ , denominado constante de acoplamiento spin-órbita, representa el acoplamiento magnético entre el momento angular de spin electrónico y el momento angular de rotación de la molécula. El valor de estos parámetros fué deducido por Schlapp¹²⁹:

$$\lambda = 1,985 \text{ cm}^{-1} \quad \gamma = -0,0084 \text{ cm}^{-1}$$

La pobre abundancia natural de las especies isotópicas ^{17}O (0,04%) y ^{18}O (0,2%) no permite que las especies moleculares ^{16}O - ^{17}O y ^{16}O - ^{18}O puedan alterar el espectro, por lo que no es preciso tenerlas en cuenta al analizar los espectros del oxígeno atmosférico.

En el presente trabajo se ha registrado el espectro FT-ICLAS en onda continua de las bandas de absorción (1-0), (2-0) y (3-0) correspondientes a la transición b - X del oxígeno. Los resultados obtenidos se exponen a continuación.

6.1.1. Estudio de la banda (2-0).

Para registrar la transición entre los niveles vibracionales ($v'=2$) \leftarrow ($v''=0$) del sistema atmosférico del oxígeno, se ha utilizado como colorante en el láser una disolución de Rodamina-110 en etilenglicol. El rango de sintonía teórico de este colorante para este láser comprende el intervalo de 16.660 a 18.860 cm^{-1} , y su tiempo de vida es muy corto, debido a que se desgasta rápidamente por reaccionar con los metales presentes en el todo el circuito, especialmente con el latón. Al no disponer de los espejos del láser específicos para este colorante, se ha utilizado el espejo de salida para la Rodamina-6G, mientras que el espejo final y el espejo colimador son los originales para el DCM. Puesto que ambos colorantes emiten con una longitud de onda más larga, el uso de estos espejos tiene la ventaja de aumentar hacia el rojo el rango de sintonizabilidad del láser con la Rodamina-110

El sistema experimental utilizado es el que se describió en el capítulo 3, con el láser de colorante operando en onda continua. Para eliminar el polvo de la traza del láser, se ha introducido en la cavidad una pequeña corriente de O_2 comercial, lo cual permite además prescindir de la célula intracavidad y reducir los efectos etalón. Con este procedimiento se consigue mayor estabilidad en la emisión del láser de colorante, a la vez que se aumenta la concentración de oxígeno, favoreciendo la detección de bandas muy débiles. Los parámetros del interferómetro descritos en el apartado 3.2 se mantuvieron invariables, con la excepción del número de registros: en cada espectro se promediaron 50 interferogramas. La potencia de bombeo se situó en torno a $P^* = 1,2$, salvo en la zona de la cabeza de la banda, en la cual, para disminuir la sensibilidad y evitar que se produjera absorción total, se elevó a $P^* = 1,9$.

En estas condiciones se ha registrado la región comprendida entre 15.800 cm^{-1} y la cabeza de la banda, observada en torno a 15.927,7 cm^{-1} . Para cubrir todo este rango han sido necesarios cerca de 100 registros individuales de la emisión del láser de colorante, cuya frecuencia se ha ido sintonizando a intervalos de unos 3-4 cm^{-1} . Sin embargo, debido a los problemas de definición de la línea base comentados en el apartado 2.1.4.B, no es posible la unión de todos los registros para mostrar un único espectro global de toda la zona. En lugar de ello, en la figura 6.2 se presentan, a modo de ilustración, algunos de los espectros obtenidos con las líneas correspondientes a la transición (2-0) del oxígeno.

Las frecuencias medidas de todas las líneas observadas en el espectro se resumen en la tabla 6.4, donde se comparan con las frecuencias calculadas a partir de los valores de las constantes moleculares descritos más arriba. Como puede observarse en dicha tabla, en ningún caso la diferencia entre la frecuencia calculada y la observada es mayor que 0,06 cm^{-1} , es decir, siempre dentro del límite de resolución del interferómetro. Sólomente en la zona de la cabeza de la rama RQ , donde la imprecisión en la medida puede ser mayor debido a la aglomeración de bandas, la diferencia es algo mayor. Sí

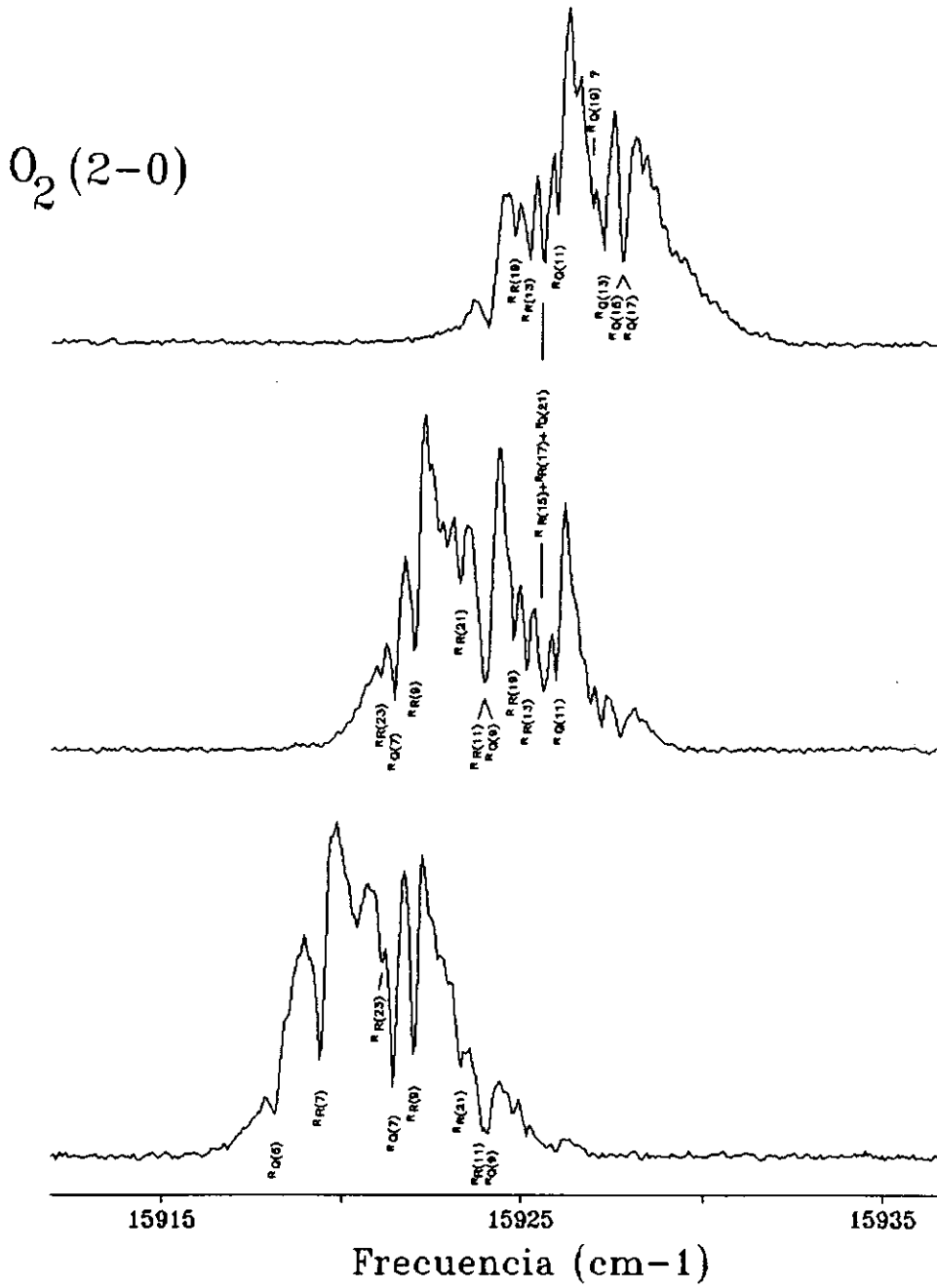


Figura 6.2. Espectro FT-ICLAS de la transición $b^1\Sigma_g^+(v'=1) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v''=0)$ del oxígeno.

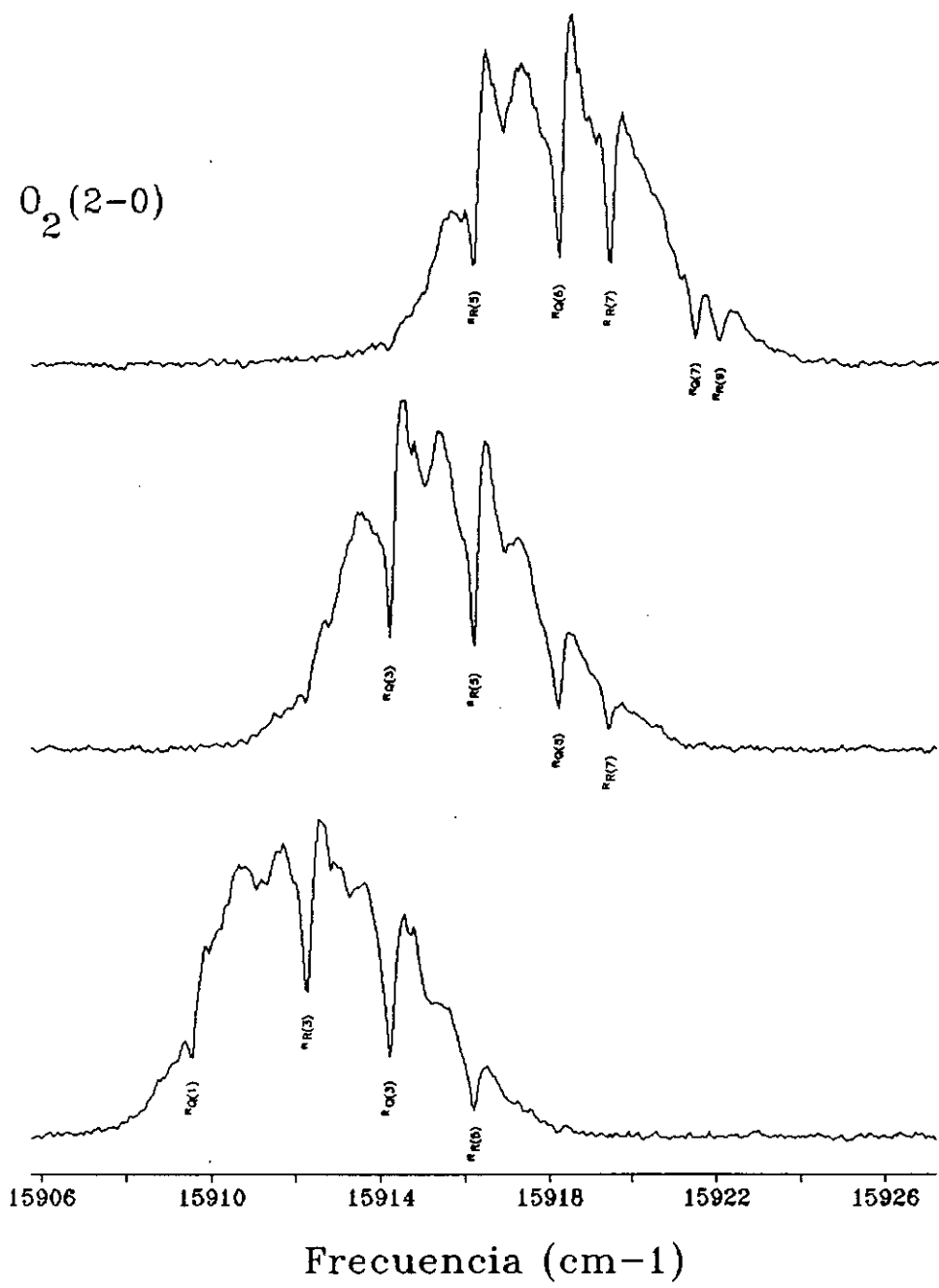


Figura 6.2. Espectro FT-ICLAS de la transición $b^1\Sigma_g^+(v'=1) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v''=0)$ del oxígeno (continuación).

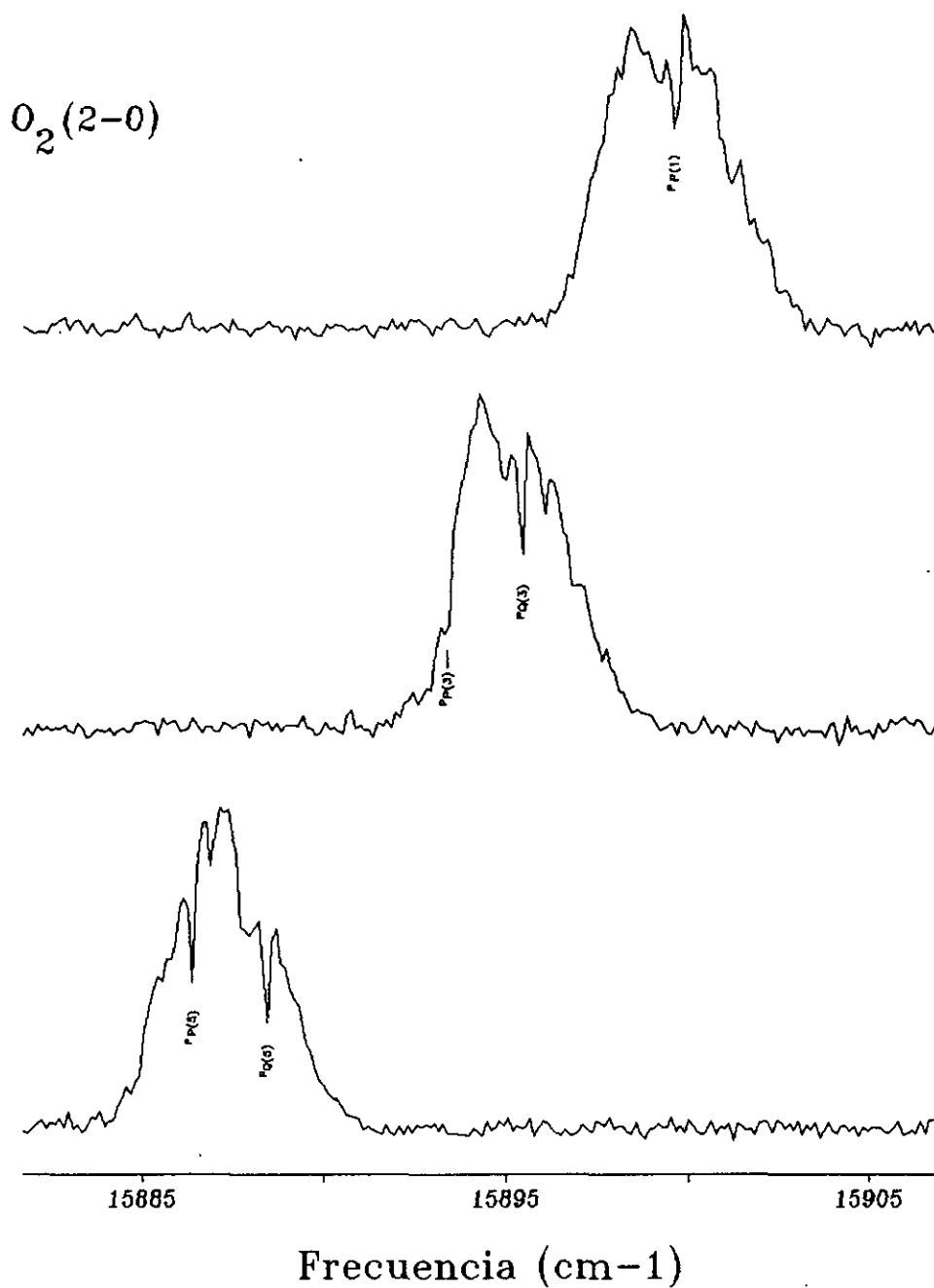


Figura 6.2. Espectro FT-ICLAS de la transición $b^1\Sigma_g^+(v'=1) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v''=0)$ del oxígeno (continuación).

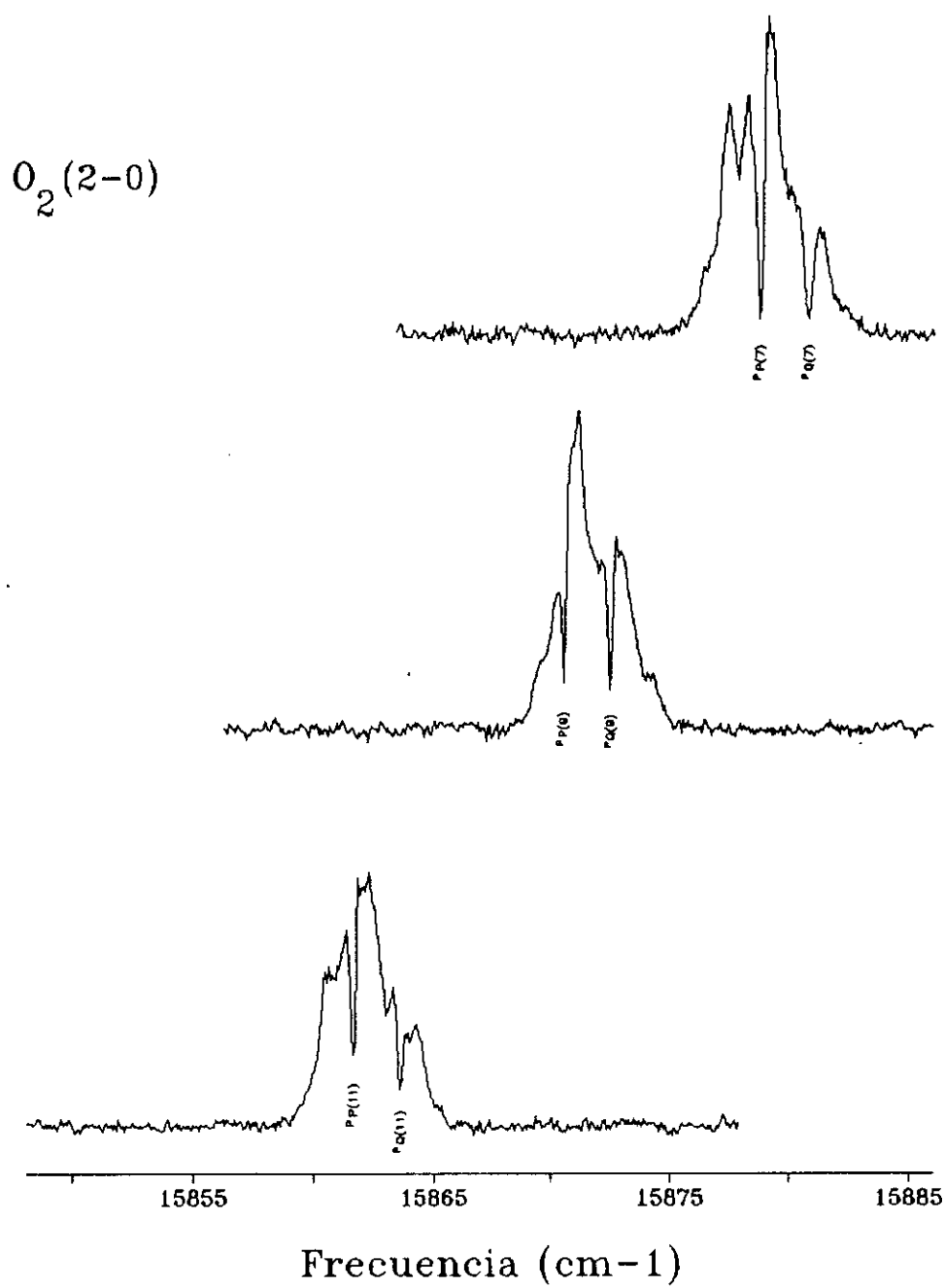


Figura 6.2. Espectro FT-ICLAS de la transición $b^1\Sigma_g^-(v'=1) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v''=0)$ del oxígeno (continuación).

TABLA 6.4

Frecuencias observadas para las líneas de la transición (2-0) del sistema atmosférico del O₂, en cm⁻¹.

K"	RAMA P				RAMA R			
	Rama ^P P		Rama ^P Q		Rama ^R Q		Rama ^R R	
	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$
1	15899,57	0,03			15909,57	0,02	15907,71	0,04
3	15893,30	0,01	15895,41	0,03	15914,22	0,01	15912,29	0,03
5	15886,38	0,0	15888,39	0,0	15918,19	0,02	15916,20	0,02
7	15878,77	-0,04	15880,79	0,01	15921,45	-0,01	15919,46	0,02
9	15870,57	-0,01	15872,50	-0,01	15924,05	-0,03	15921,99	-0,03
11	15861,65	-0,04	15863,58	0,0	15925,97	-0,06	15923,92	-0,02
13					15927,24	-0,07	15925,19	0,01
15	15841,88	-0,04	15843,75	0,02	15927,72	-0,21	15925,73	-0,02
17	15830,99	-0,05	15832,84	0,04	15927,72	-0,15	15925,61	-0,02
19					15926,93	-0,20	15924,77	-0,06
21							15923,26	-0,11
23							15921,15	-0,03

existe una discrepancia sistemática del orden de 0,4 cm⁻¹ con respecto a las frecuencias medidas por Bray *et al.*³⁰. Sin embargo, aunque los autores no mencionan explícitamente el grado de precisión que consiguen en la medida de frecuencias, el método de calibrado que emplearon, consistente en utilizar sendas lámparas de cátodo hueco de Th/Ne y Fe/Ne, debe proporcionar peores resultados¹⁶³ que el interferómetro por Transformada de Fourier utilizado en el presente trabajo. Por ello, y puesto que las frecuencias medidas se ajustan más a las calculadas, pensamos que nuestros resultados poseen mayor precisión que los de la referencia anterior.

Por último, la anchura de las absorciones medida a media altura (FWHM), es del orden de 0,25 cm⁻¹, lo cual indica un claro predominio del ensanchamiento colisional como era de esperar al trabajar a la presión atmosférica. En algunos casos, la medida de la anchura de línea se complica dado el marcado perfil asimétrico de las absorciones que se comentó en el apartado 2.2.4.

6.1.2. Estudio de la banda (1-0).

La banda (1-0) del sistema atmosférico del Oxígeno aparece por debajo de 14.565 cm^{-1} , por lo que queda lejos del rango de sintonía de la Rodamina-110. Para poder acceder a esta frecuencia se ha procedido a sustituir el colorante del láser por otro cuyo perfil de ganancia está centrado en la zona del rojo: una disolución de DCM en una mezcla de glicerina, dimetil sulfóxido y alcohol bencílico, cuyo rango de sintonía se ha medido entre 14.140 cm^{-1} y 16.560 cm^{-1} .

En este caso, el espaciado del muestreo de puntos del interferograma ha reducido a la mitad ($\text{SSP}=32$) con el fin de evitar que el espectro coincidiera con una de las frecuencias de corte por Aliasing y, en consecuencia, para mantener la misma resolución (0.06 cm^{-1}) se ha duplicado el número de puntos del interferograma ($\text{NDP}=8192$). El resto de los parámetros utilizados en el interferómetro son los que se describieron en el apartado 3.2. Dado que la intensidad de estas absorciones es mucho mayor que las de la banda (2-0), se ha aumentado la potencia del láser de bombeo hasta situarla en $P^*=2.1$, con el fin de operar lejos del umbral y disminuir la sensibilidad del espectrómetro. Sin embargo, aún en estas condiciones, en el espectro ICLAS del oxígeno atmosférico se observan absorciones muy anchas e intensas, llegando en muchos casos a extinguirse completamente ciertas frecuencias dentro del perfil del láser.

Para disminuir aún más la magnitud de las absorciones ha habido que reducir la cantidad de oxígeno dentro de la cavidad. Para ello, sobre la cavidad convenientemente sellada se introdujo una corriente de nitrógeno que, además de desplazar al oxígeno, tiene el efecto favorable de eliminar el polvo intracavidad, proporcionando mayor estabilidad al láser. El espejo de salida se ha retirado de su acoplamiento y en su lugar se ha colocado un tubo de vidrio, adosado a la cavidad, por el cual se prolonga la purga de N_2 . El espejo va montado al final del tubo, separado una cierta distancia de él, por lo que la cavidad queda dividida en dos secciones: una purgada con N_2 y otra abierta a la atmósfera. La longitud de la segunda se puede variar desplazando el espejo de salida, lo cual permite controlar la proporción de O_2 intracavidad. Sin embargo, aún con el espejo situado a menos de un centímetro del tubo de vidrio, no se ha conseguido evitar que se produjeran absorciones totales en el perfil del láser.

En estas condiciones se ha registrado el espectro ICLAS de la banda (1-0) en el intervalo de frecuencias comprendido entre 14.440 y 14.560 cm^{-1} . La figura 6.3 muestra algunos de los registros obtenidos, a modo de ilustración. En ella se pueden apreciar las fuertes absorciones correspondientes a la banda en cuestión, que en muchos casos llegan a producir extinción total del láser a esas frecuencias.

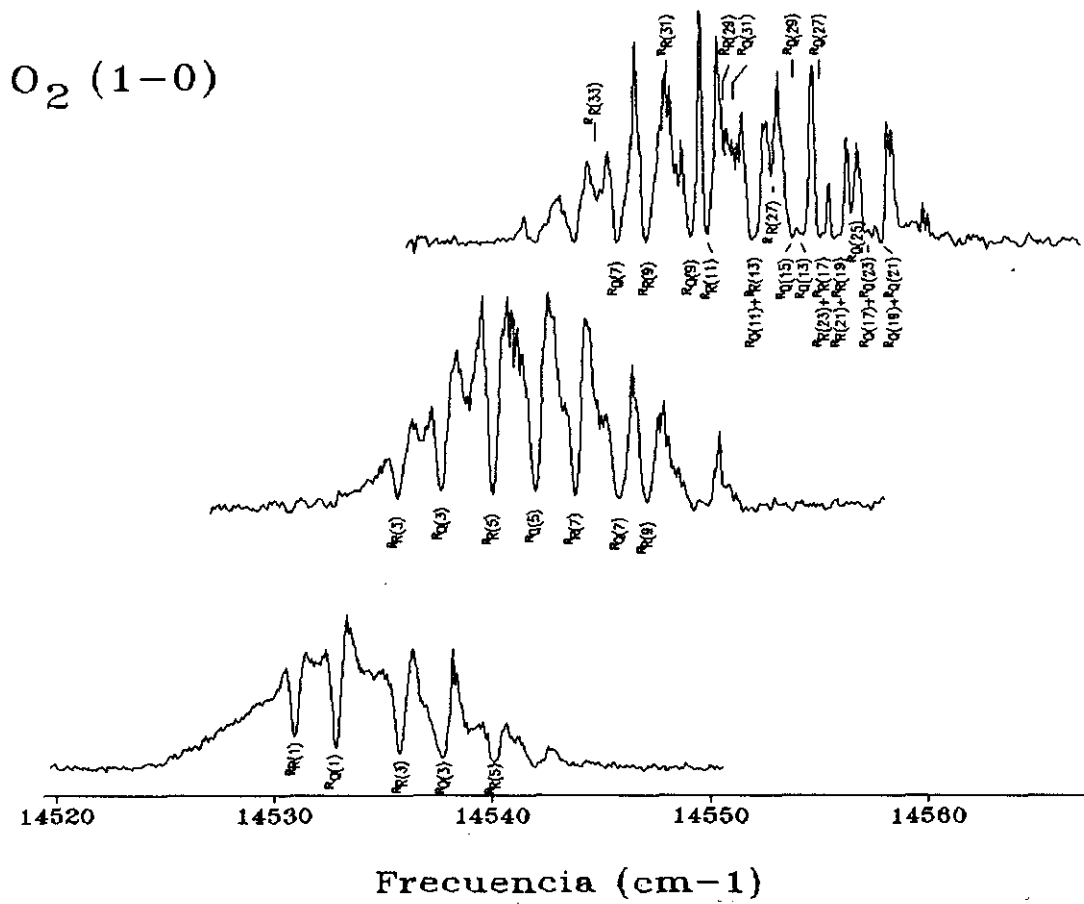


Figura 6.3. Espectro FT-ICLAS de la transición $b^1\Sigma_g^+(\nu'=1) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(\nu''=0)$ del oxígeno.

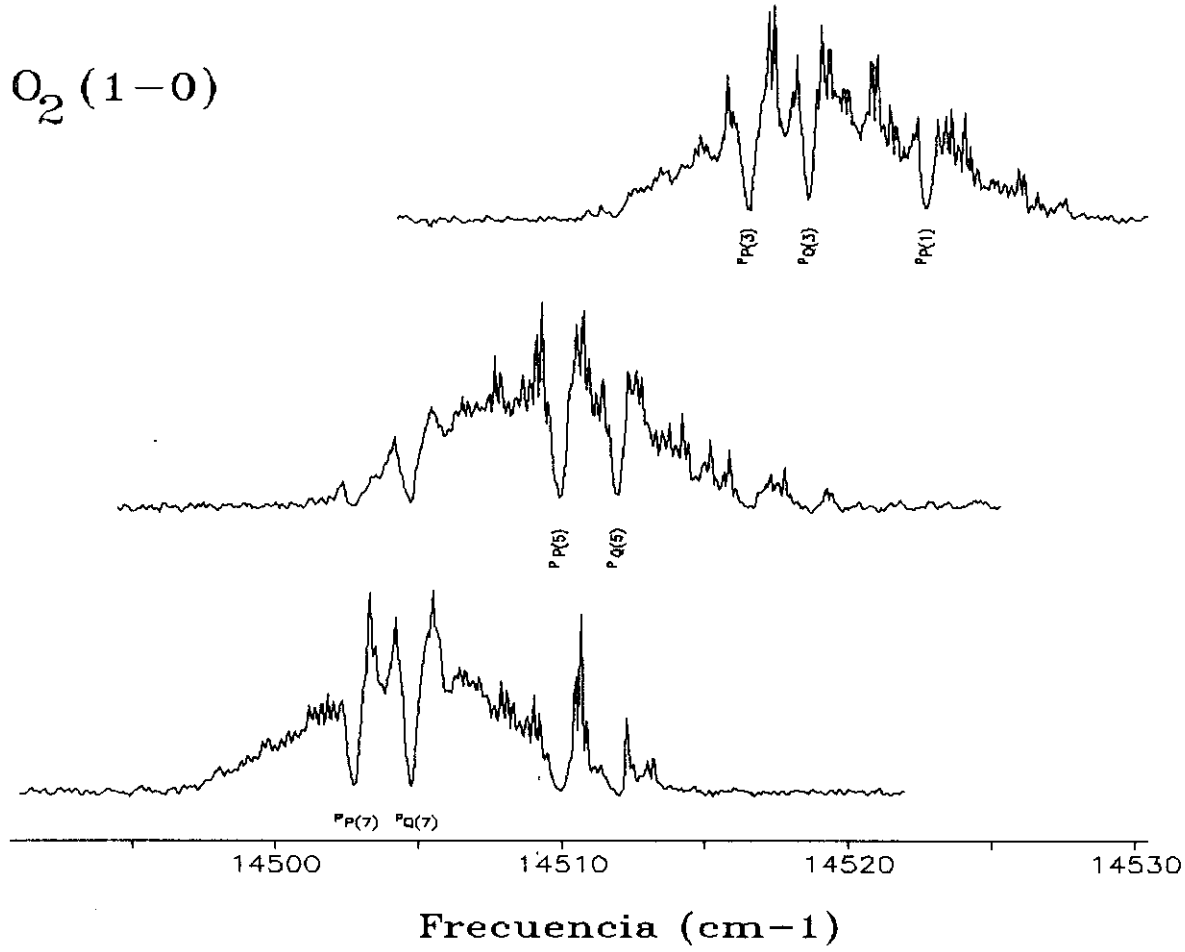


Figura 6.3. Espectro FT-ICLAS de la transición $b^1\Sigma^+ (\nu'=1) \leftarrow X^3\Sigma^- (\nu''=0)$ del oxígeno (continuación).

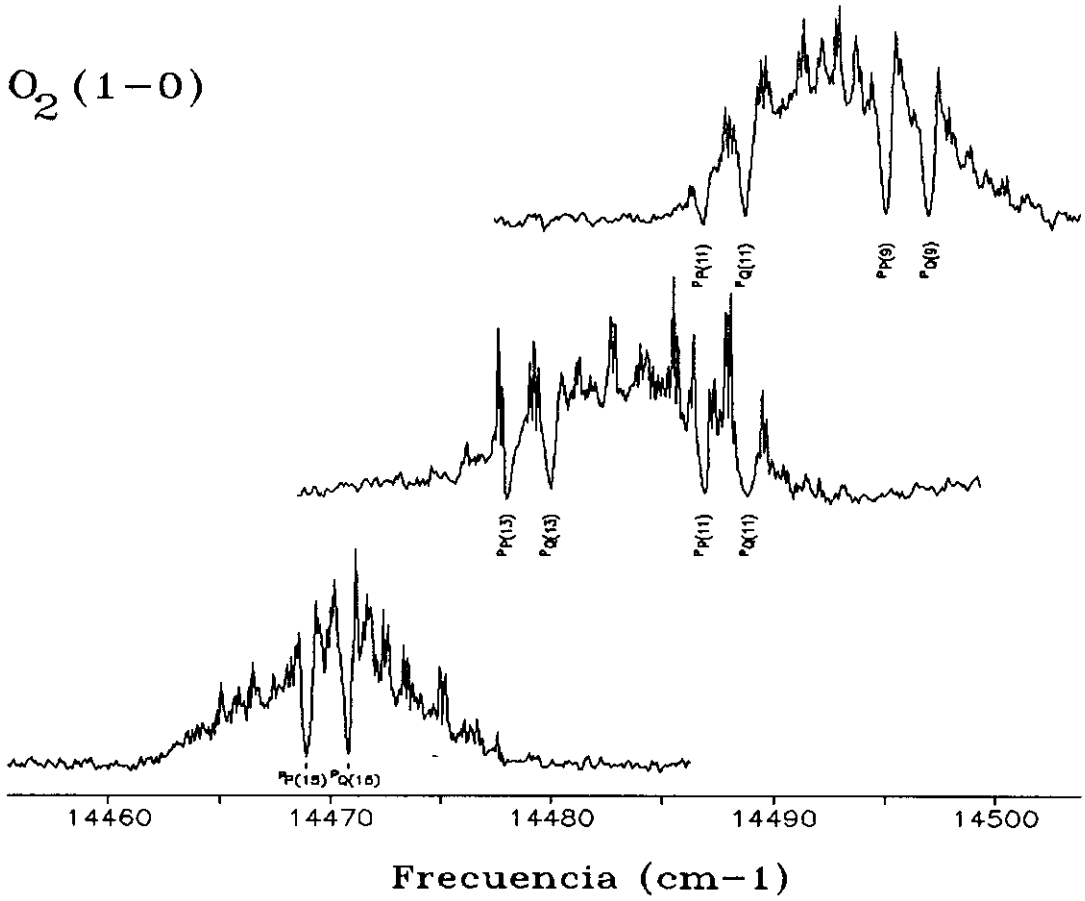


Figura 6.3. Espectro FT-ICLAS de la transición $b^1\Sigma_g^+ (\nu' = 1) \leftarrow X^3\Sigma_g^- (\nu'' = 0)$ del oxígeno (continuación).

TABLA 6.5

Frecuencias observadas para las líneas de la transición (1-0) del sistema atmosférico del O₂, en cm⁻¹.

K"	RAMA P				RAMA R			
	Rama ^P P		Rama ^P Q		Rama ^R Q		Rama ^R R	
	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$
1	14522,73	-0,06			14532,83	-0,07	14530,96	-0,06
3	14516,62	-0,03	14518,67	0,01	14537,77	-0,05	14535,78	-0,09
5	14509,93	-0,06	14511,98	-0,75	14542,11	-0,08	14540,12	-0,08
7	14502,75	-0,08	14504,74	0,74	14545,85	-0,18	14543,92	-0,08
9	14495,04	-0,11	14497,09	-0,70	14549,22	-0,13	14547,17	-0,08
11	14486,90	-0,05	14488,92	0,84	14552,06	-0,12	14549,95	-0,10
13	14478,52	0,28	14480,03	-0,82	14554,32	-0,10	14552,06	-0,22
15	14468,94	-0,08	14470,81	0,71	14555,97	-0,20	14553,86	-0,13
17	14459,18	-0,10	14461,05	-0,78	14557,18	-0,21	14555,07	-0,09
19	14448,93	-0,10	14450,74	0,70	14557,96	-0,13	14555,70	-0,10
21					14557,96	-0,31	14555,97	0,07
23					14557,54	-0,37	14555,34	-0,12
25					14556,52	-0,50	14554,32	-0,16
27					14555,13	-0,46	14552,84	-0,10
29					14553,86	0,23	14550,79	-0,07
31					14551,21	0,09	14548,14	-0,08
33					14548,14	0,07	14544,94	-0,08

En la tabla 6.5 se resumen las frecuencias de todas las líneas vibro-rotacionales observadas. En este caso, existen mayores discrepancias con respecto a las frecuencias calculadas a partir de las constantes moleculares del oxígeno, llegando a ser de hasta 0,8 cm⁻¹, mayores incluso que la resolución instrumental. Este hecho se atribuye a la forma de las absorciones sobre el perfil del láser, muy anchas e intensas, lo que da lugar a una mayor imprecisión en la medida de frecuencias.

6.1.3. Estudio de la banda (3-0).

El primer espectro ICLAS de esta transición fué presentado por Hill y colaboradores⁵² en el año 1.980, vaciando la cavidad del láser y posteriormante llenándola con O₂ a baja presión para disminuir el ensanchamiento por presión. Con este sistema los autores detectaron la cabeza a 17272.0 cm⁻¹, extendiéndose el resto de la banda hacia el rojo, hasta 17161.8 cm⁻¹.

Para que el láser pueda alcanzar estas frecuencias que corresponden ya a la zona del amarillo, es preciso volver a utilizar Rodamina-110 como colorante. En este caso se han utilizado las ópticas originales para la Rodamina-6G, y de nuevo con el espejo de reflexión total en lugar del espejo de salida para evitar la formación de efectos etalón.

Dado que la banda (3-0) es extremadamente débil, para facilitar su detección se ha introducido nuevamente una corriente de O₂ comercial en la cavidad sellada. A pesar de ello, las líneas la transición (3-0) no pudieron ser identificadas claramente, aún cuando se operaba muy próximo al umbral de oscilación del láser, presumiblemente por el hecho de estar trabajando muy cerca del límite del rango de sintonía de la Rodamina 110.

La razón que justifique por qué estas líneas no pudieron ser detectadas hay que buscarla en la inestabilidad del láser. En las proximidades del umbral, como se ha visto en otras ocasiones, la emisión del láser se vuelve extremadamente inestable, e incluso, en ocasiones, se puede perder la oscilación en modo TEM₀₀. Aunque se mantenga la potencia de bombeo constante, es fácil observar fluctuaciones en la intensidad de salida del láser de colorante mientras se están registrando los interferogramas. Todo ello da lugar a unos espectros en los que la relación señal ruido es muy pobre.

Por todo lo anterior, no ha sido posible registrar la banda (3-0) en buenas condiciones. Quizás si se dispusiera de los espejos apropiados para este colorante, se podría alcanzar la región en unas condiciones mejores de estabilidad, con lo que se mejoraría la calidad de los espectros.

6.2. EL ESPECTRO FT-ICLAS DE LAS BANDAS $|6\nu_1\rangle$ Y $|5\nu_1, 2\nu_5\rangle$ DEL CHD_3 .

El estudio de los altos niveles de energía vibracional en moléculas poliatómicas mediante la espectroscopía de sobretonos y bandas de combinación ha adquirido un enorme interés en los últimos años. Gran parte de este interés estriba en la relevancia que tienen estos estados en fotoquímica, donde se produce la excitación selectiva de los mismos inducida por láser. Otros procesos en los que también intervienen, y que sin duda se beneficiarían de su mayor conocimiento, son la Absorción Multifotónica o la Disociación. Por otra parte, el estudio de la dinámica de estos estados permite profundizar en la naturaleza de los procesos de relajación no radiativa. Finalmente, los estados vibracionales elevados representan una vía para la verificación del modelo de Modos Locales de vibración, motivo por el cual resultan de gran interés en espectroscopía.

El CHD_3 ha tenido siempre un papel importante en el estudio de la espectroscopía vibracional, dado que es la molécula más sencilla en la que aparece una única tensión C-H. Precisamente por ello, existen suficientes datos experimentales en la bibliografía con los cuales se pueden explicar satisfactoriamente las energías vibracionales, las intensidades relativas y las constantes rotacionales.

Por otra parte, la molécula es lo suficientemente ligera como para que la estructura rotacional aparezca bien resuelta hasta niveles vibracionales muy altos, siendo posible llevar a cabo su análisis incluso con técnicas de moderada resolución. Sin embargo, con las técnicas convencionales de absorción, incluso utilizando células mutipaso, sólo se ha llegado a observar hasta el tercer sobretono de la tensión C-H, en la región del IR cercano. Para estudiar el espectro en el visible, se precisan técnicas más sensibles.

Perry *et al.*¹⁴¹ utilizaron una técnica con detección fotoacústica para registrar el espectro del CHD_3 y otros derivados deuterados del metano en la región del visible, con una resolución de $0,5\text{ cm}^{-1}$. En la región en torno a 16.000 cm^{-1} , los autores identificaron las transiciones correspondientes al quinto sobretono de la tensión C-H, $|6\nu_1\rangle$, y a la banda de combinación del cuarto sobretono con la vibración de deformación C-H, $|5\nu_1, 2\nu_5\rangle$.

Un año antes, Scherer *et al.*¹⁴⁰ había registrado las mismas bandas, pero esta vez utilizando una célula de detección fotoacústica intracavidad. En este caso, los autores enfriaron la muestra hasta 77 K para simplificar el espectro, estrechando la función de partición rotacional y, al mismo tiempo, reduciendo el ensanchamiento Doppler ($0,015\text{ cm}^{-1}$). A partir de las frecuencias observadas, obtuvieron unos valores refinados para las constantes ro-vibracionales de las dos bandas. Aunque los resultados para la transición $|5\nu_1, 2\nu_5\rangle$ se ajustan bien a los valores calculados con estas constantes, la existencia de una fuerte perturbación en la banda $|6\nu_1\rangle$ provoca desviaciones de las frecuencias observadas con respecto al ajuste realizado.

Finalmente, Campargue *et al.*^{98,103} registraron el espectro de Absorción Intracavidad del metano triplemente deuterado en torno a 13.500-13.700 cm⁻¹, donde aparece el cuarto sobretono de la tensión C-H $|5\nu_1>$, observado igualmente por Perry. Posteriormente registraron también^{106,112} la región de 16.000 cm⁻¹, presentando un análisis rotacional de la banda $|5\nu_1+2\nu_3>$.

En el presente trabajo se ha registrado el espectro FT-ICLAS de la molécula de CHD₃ en la región comprendida entre 16.100 y 16.320 cm⁻¹ con una resolución de 0,06 cm⁻¹, utilizando el espectrómetro descrito en el capítulo anterior operando en el modo denominado quasi-continuo (o de resolución temporal), que permite controlar el tiempo de generación.

El CHD₃ es una molécula trompo simétrica, perteneciente al grupo puntual de simetría C_{3v}. Tanto el estado $|\nu_1>$ ($\nu_0=2.992,33$ cm⁻¹), correspondiente a la tensión C-H, como los sucesivos sobretonos de éste, presentan simetría A₁. Por su parte, el estado $|\nu_3>$ ($\nu_0=1.292,4993$ cm⁻¹), asociado a la vibración de flexión H-C-D, es de simetría E. Su primer sobretono $|2\nu_3>$ se desdobra en dos niveles de simetrías A₁ y E, el primero de los cuales puede interaccionar mediante una resonancia de tipo Fermi, bien sea por sí solo o en combinación con otro estado A₁, con los niveles $|N \cdot \nu_1>$. De hecho, se ha observado que los sobretonos $|N \cdot \nu_1>$ (N=5,6,7) presentan una fuerte interacción con las bandas de combinación $|(N-1) \cdot \nu_1, 2\nu_3>$.

Las variaciones del momento dipolar de la molécula en la dirección del eje de simetría dan lugar a la aparición de bandas paralelas. Las Reglas de Selección para este tipo de bandas son

$$\begin{aligned}\Delta K &= 0 \\ \Delta J &= 0, +1, -1\end{aligned}$$

con la única excepción de que las transiciones con $\Delta J=0$ están prohibidas si K=0. Por tanto, cada transición presenta en el espectro las tres ramas P, Q y R, según que ΔJ valga -1, 0 ó +1 respectivamente.

Los niveles de energía vibro-rotacionales tanto para el estado fundamental como para los estados excitados, asumiendo la ausencia total de perturbaciones, vienen dados por la expresión

$$E(J,K) = \nu_0 + BJ(J+1) + (C-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \quad [6.4]$$

donde B y C son las constantes rotacionales, y D_J, D_{JK} y D_K son las constantes de distorsión centrífuga para el nivel vibracional correspondiente. En la tabla 6.6 se resumen los valores de estas constantes para los estados involucrados, referidas a las del estado fundamental, publicadas por Tarrago *et al.*¹³⁹.

Tabla 6.6
Constantes moleculares del CHD₃ (valores expresados en cm⁻¹).

	$ 6\nu_1>$		$ 5\nu_1,2\nu_5>$	
	Tarrago ¹³⁹	Este Trabajo	Tarrago ¹³⁹	Ben Kraiem ¹¹²
ν_0	16.230,660	16230,667	16.156,933	16156,911
ΔB	-0,0552	-0,0557	-0,033	-0,0314
ΔC	0,0430	-0,0428	0,044	0,0449
$\Delta D_J \cdot 10^{-5}$	-2,9	-2,9	-2,0	-0,3
$\Delta D_{JK} \cdot 10^{-5}$	-12,0	-10,4	-20,5	-1,9
$\Delta D_K \cdot 10^{-5}$	5,9	-5,8	-27,5	3,0

Dado que el spin nuclear del átomo de Deuterio vale 1, el peso estadístico, y en consecuencia también la intensidad, es mayor para aquellas líneas en las que K es un múltiplo de 3. La relación de intensidades, que sirve de ayuda a la hora de asignar el espectro experimental, es de 11/8

Para registrar el espectro FT-ICLAS, la célula intracavidad se ha llenado con 400 torr de CHD₃ (Merck, Sharp and Dome). Dicha célula tiene una longitud de 10 cm y está cerrada por dos ventanas de vidrio con sus caras pulidas en forma de cuña¹⁶⁹, colocadas al ángulo de Brewster con respecto al eje del resonador para evitar Efectos Etalón.

Como colorante en el láser se ha empleado una disolución de Rodamina-6G en Etilen-Glicol/Metanol. Los parámetros utilizados en el interferómetro por Transformada de Fourier han sido los que ya se describieron en el apartado 3.2.3. El tiempo de generación de la radiación láser se ha mantenido en $t_g = 100 \mu s$.

El estudio de las dos transiciones $|6\nu_1>$ y $|5\nu_1,2\nu_5>$ del CHD₃ se llevó a cabo mediante el análisis de más de un centenar de espectros de la emisión del láser de colorante, cubriendo toda la región comprendida entre 16.100 y 16.320 cm⁻¹. En la figura 6.5 se presentan algunos de los registros obtenidos; las absorciones que en ella aparecen corresponden a las ramas Q y R de la transición $6\nu_1$. La asignación de todas las líneas observadas se resume en la tabla 6.7 para la banda $|6\nu_1>$, y en la 6.8 para la $|5\nu_1,2\nu_5>$.

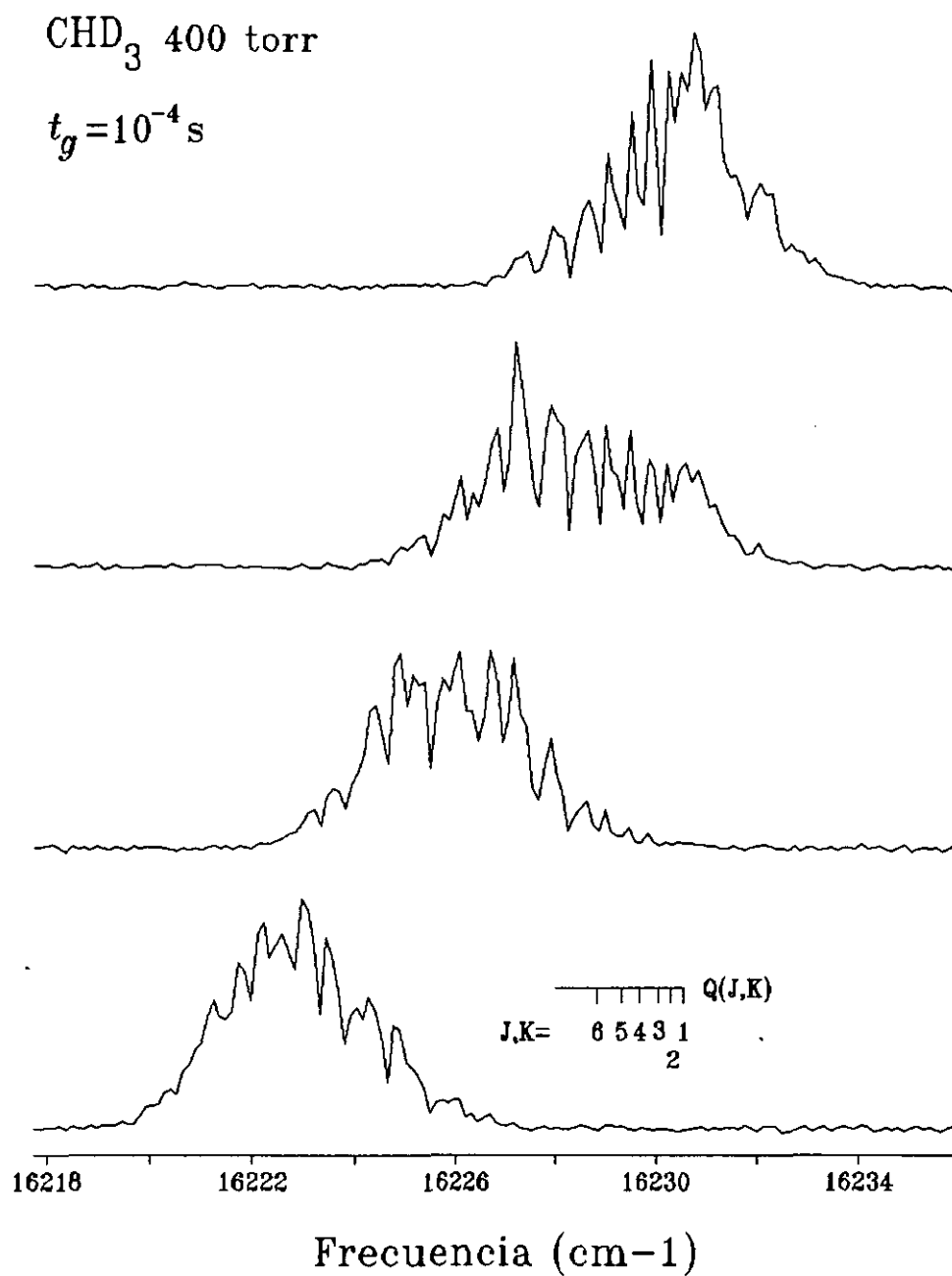


Figura 6.4. Espectro FT-ICLAS del CHD₃ obtenido a $t_g = 100 \mu\text{s}$.
 Las líneas que se observan pertenecen a la rama Q de la banda $|6\nu_1\rangle$.

CHD_3 400 torr

$t_g = 10^{-4}$ s

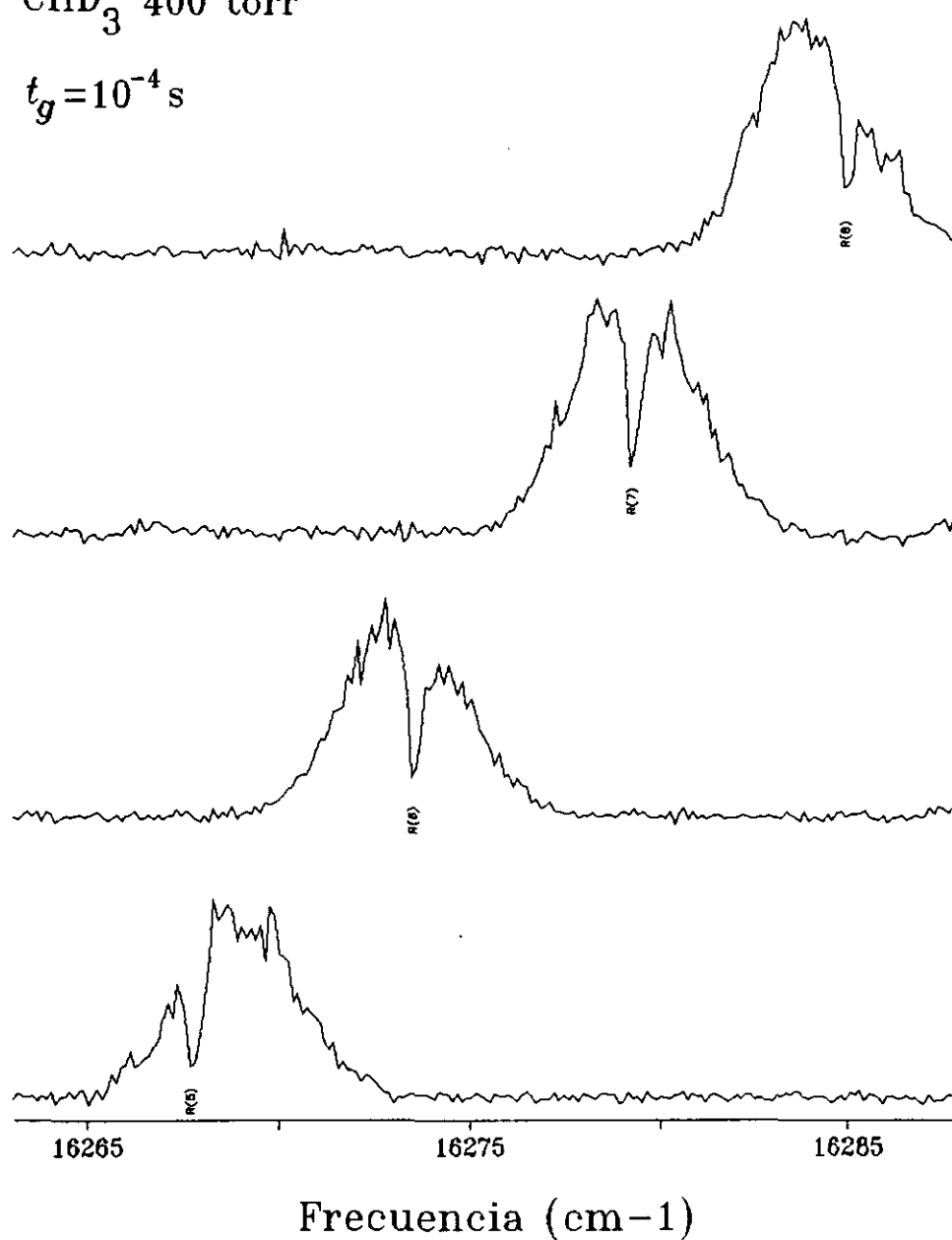


Figura 6.4. Espectro FT-ICLAS del CHD_3 obtenido a $t_g = 100 \mu\text{s}$ (continuación).
Las líneas que se observan pertenecen a la rama R de la banda $|6\nu_1\rangle$.

Los resultados para la banda $5\nu_1 + 2\nu_5$ coinciden con los presentados por Ben Kraiem¹¹², obtenidos a mayor resolución, por lo que no se ha juzgado oportuno recalcular las constantes obtenidas por estos autores. Sí se ha procedido a refinar los datos de las constantes moleculares del estado $|6\nu_1\rangle$ ¹¹⁵ ya que las frecuencias observadas presentaban ligeras discrepancias con respecto a las calculadas con las constantes de la referencia Scherer.

El cálculo de las constantes rotacionales del estado excitado se ha llevado a cabo a partir de las sumas de las combinaciones $R(J-1,K) + P(J,K)$, utilizando los datos del presente trabajo junto con los publicados en la referencia 140. Con el fin de reducir el riesgo de error por causa de una asignación defectuosa, solamente se han tenido en cuenta en el cálculo aquellos pares de líneas cuyos datos se han podido contrastar con las diferencias de combinación del estado fundamental. Los datos de las distintas fuentes han sido ponderados por el inverso de la raíz cuadrada de su precisión estimada: $0,002\text{ cm}^{-1}$ para los de Scherer y $0,05\text{ cm}^{-1}$ para los del presente trabajo.

Las constantes rotacionales, obtenidas empleando el modelo más simple posible en el cual los niveles de energía están libres de toda perturbación y, por tanto, vienen dados por la expresión [6.22], se muestran en la tabla 6.6. Como en ella se puede apreciar, los resultados coinciden bastante bien con los de Scherer *et al.*, excepto en la constante D_{JK} , que aquí se estima con un valor ligeramente inferior. Posteriormente se han utilizado otros modelos más elaborados en los que se introducían interacciones de Coriolis o resonancia de Fermi entre distintos estados de la molécula, si bien ninguno de ellos ha podido reproducir los valores observados para los niveles de energía del estado $|6\nu_1\rangle$.

Tabla 6.7

Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para la banda $|6v_1\rangle$ de la molécula CHD_3 y desviaciones con respecto a las calculadas con las constantes de la Tabla 6.6.

P(J,K)	ν_{obs}	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$	Q(J,K)	ν_{obs}	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$	R(J,K)	ν_{obs}	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$
P(14,2)	16.130,32	-0,02	Q(14,6)	16.221,49	0,06	R(0,0)	16.237,14	0,03
P(14,6)	131,27	0,02	Q(15,9)	221,72	0,05	R(1,0)	243,45	0,00
P(14,10)	132,86	-0,14	Q(14,8)	222,27	0,02	R(2,0)	249,68	0,00
P(13,2)	137,91	-0,06	Q(14,9)	222,79	0,10	R(2,2)	249,73	0,00
P(13,6)	138,87	0,07	Q(13,8)	223,36	0,06	R(3,2)	255,84	-0,01
P(13,8)	139,43	0,00	Q(13,9)	223,80	0,10	R(4,2)	261,79	-0,06
P(12,2)	145,55	-0,02	Q(15,14)	224,20	0,02	R(5,3)	267,84	0,00
P(12,6)	146,27	-0,05	Q(11,6)	224,64	-0,07	R(5,5)	268,10	0,00
P(12,7)	146,58	-0,01	Q(12,9)	224,64	-0,03	R(6,2)	273,57	0,01
P(11,2)	153,09	-0,02	Q(11,7)	225,03	0,07	R(7,2)	279,30	0,04
P(11,6)	153,73	-0,05	Q(12,10)	225,06	0,02	R(7,5)	279,73	0,07
P(10,2)	160,59	-0,02	Q(13,13)	225,26	0,04	R(8,3)	284,94	-0,04
P(10,7)	161,37	-0,05	Q(11,9)	225,53	-0,07	R(8,7)	285,83	0,07
P(9,2)	168,01	0,03	Q(11,10)	225,88	-0,03	R(9,2)	290,35	-0,03
P(9,5)	168,47	0,08	Q(10,9)	226,50	0,01	R(9,4)	290,70	0,03
P(8,2)	175,37	0,02	Q(8,3)	227,02	0,03	R(9,6)	291,05	-0,06
P(8,5)	175,71	0,02	Q(9,8)	227,02	-0,06	R(9,7)	291,34	-0,03
P(7,2)	182,56	-0,05	Q(8,5)	227,32	0,04	R(9,8)	291,63	-0,02
P(6,2)	189,78	0,00	Q(9,9)	227,32	0,00	R(10,2)	295,81	0,00
P(6,3)	189,85	0,00	Q(7,2)	227,70	-0,01	R(10,3)	296,02	0,07
P(6,5)	190,07	0,00	Q(8,7)	227,70	0,03	R(10,6)	296,57	-0,05
P(5,2)	196,87	0,01	Q(7,5)	228,08	0,01	R(10,7)	297,00	0,09
P(4,0)	203,79	0,00	Q(7,6)	228,30	0,06	R(10,9)	297,47	-0,08
P(4,2)	203,84	0,00	Q(6,3)	228,53	0,00	R(10,10)	297,90	0,03
P(3,0)	210,66	0,00	Q(6,5)	228,78	0,00	R(11,2)	301,20	0,03
P(2,0)	217,43	-0,01	Q(6,6)	228,85	-0,07	R(11,6)	302,20	0,14
			Q(5,2)	229,09	0,00	R(11,8)	302,83	0,09
			Q(5,3)	229,16	0,00	R(12,2)	306,36	-0,10
			Q(5,5)	229,39	0,00	R(12,6)	307,50	0,07
			Q(4,3)	229,71	0,01	R(12,10)	309,27	0,24
			Q(4,4)	229,71	0,08			
			Q(3,3)	230,09	0,04			
			Q(2,2)	230,34	0,05			
			Q(1,1)	230,53	0,04			

Tabla 6.8

Frecuencias observadas (en cm^{-1}) para la banda $|5\nu_1, 2\nu_2\rangle$ de la molécula CHD_3 y desviaciones con respecto a las calculadas con las constantes de la Tabla 6.6.

P(J,K)	ν_{obs}	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$	Q(J,K)	ν_{obs}	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$	R(J,K)	ν_{obs}	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$
P(9,0)	16.095,58	-0,22	Q(9,3)	16.154,88	0,07	R(0,0)	16.163,41	0,00
P(9,2)	096,16	0,07	Q(8,3)	155,43	0,07	R(1,1)	169,89	-0,02
P(9,3)	096,56	0,09	Q(10,5)	155,43	0,00	R(2,1)	176,28	0,00
P(9,4)	096,97	-0,03	Q(11,6)	155,61	-0,01	R(2,2)	176,52	0,01
P(9,5)	097,73	0,04	Q(8,4)	155,92	0,02	R(3,1)	182,56	-0,02
P(9,6)	098,56	0,02	Q(6,2)	155,92	0,01	R(3,2)	182,83	0,02
P(9,7)	099,45	-0,03	Q(10,6)	156,30	0,02	R(3,3)	183,22	0,02
P(8,0)	102,71	-0,09	Q(5,2)	156,30	0,02	R(4,1)	188,77	-0,04
P(8,3)	103,52	0,04	Q(6,3)	156,30	0,01	R(4,2)	189,11	0,06
P(8,4)	104,03	0,01	Q(5,3)	156,68	0,02	R(4,3)	189,49	0,06
P(8,5)	104,69	-0,01	Q(4,3)	156,99	-0,02	R(5,0)	194,88	-0,02
P(8,6)	105,50	-0,02	Q(2,2)	156,99	0,04	R(5,2)	195,27	0,08
P(7,0)	109,67	-0,09	Q(5,4)	157,23	0,04	R(5,3)	195,62	0,02
P(7,2)	110,16	0,10	Q(3,3)	157,23	0,01	R(5,4)	196,14	0,00
P(7,3)	110,46	0,02	Q(10,7)	157,23	-0,03	R(6,0)	200,93	-0,08
P(7,4)	111,00	0,03	Q(4,4)	157,53	0,03	R(6,2)	201,57	0,26
P(7,5)	111,67	0,02	Q(6,5)	157,53	0,02	R(6,3)	201,78	0,08
P(7,6)	112,43	-0,04	Q(9,7)	157,89	0,03	R(6,4)	202,28	0,04
P(6,0)	116,68	0,02	Q(5,5)	157,89	0,02	R(7,0)	206,79	-0,24
P(6,2)	117,00	0,03	Q(7,6)	157,89	-0,02	R(7,2)	207,40	0,06
P(6,3)	117,35	0,00	Q(6,6)	158,33	0,00	R(7,3)	207,81	0,08
P(6,4)	117,89	0,01	Q(7,7)	158,85	-0,03	R(7,4)	208,31	0,03
P(6,5)	118,50	-0,05	Q(8,8)	159,52	0,01	R(7,5)	209,00	0,03
P(5,0)	123,56	0,04	Q(10,9)	159,70	0,06	R(7,6)	209,88	0,07
P(5,2)	123,84	0,02	Q(9,9)	160,22	-0,01	R(8,0)	212,66	-0,33
P(5,3)	124,19	-0,01	Q(10,10)	161,07	0,04	R(8,2)	213,51	0,21
P(5,4)	124,77	0,04	Q(11,11)	161,97	0,06	R(8,3)	213,78	0,09
P(4,0)	130,32	0,01	Q(15,13)	162,36	0,01	R(8,4)	214,33	0,09
P(4,2)	130,63	0,01	Q(12,12)	162,86	0,02	R(8,5)	214,94	0,00
P(4,3)	131,02	0,02	Q(14,13)	163,05	-0,11	R(8,6)	215,80	0,02
P(3,0)	137,05	0,00	Q(14,14)	165,08	0,05	R(9,0)	218,45	-0,43
P(3,2)	137,30	-0,06	Q(15,15)	166,20	-0,02	R(9,2)	219,30	0,10
P(2,0)	143,79	0,06				R(9,3)	219,66	0,07
P(2,1)	143,79	-0,02				R(9,4)	220,19	0,05
P(1,0)	150,39	0,04				R(9,5)	220,87	0,03
						R(9,6)	221,72	0,03
						R(11,3)	231,04	-0,12
						R(11,4)	231,82	0,10
						R(11,5)	232,47	0,04
						R(11,6)	233,60	0,30
						R(11,8)	235,57	0,12
						R(12,2)	236,38	-0,06
						R(12,4)	237,54	0,13
						R(12,6)	238,91	-0,08
						R(12,9)	242,47	0,01
						R(13,0)	241,54	-0,19
						R(13,6)	244,57	-0,05
						R(13,7)	245,69	0,05
						R(13,8)	246,73	-0,08
						R(13,9)	248,17	0,05
						R(14,5)	249,10	-0,19

6.3. EL ESPECTRO FT-ICLAS DEL SISTEMA $B-X$ DEL CLORO.

El tercer ejemplo escogido para ilustrar las posibilidades del espectrómetro FT-ICLAS es el espectro del Cloro, una molécula que presenta unas absorciones muy débiles dentro de todo el rango de emisión de la Rodamina 6G, lo que la convierte en una especie ideal para ser estudiada mediante técnicas Intracavidad.

El interés que ha despertado el espectro de esta molécula radica principalmente en la necesidad de conocer de manera precisa la posición de los distintos niveles de energía, con vistas a la elaboración de un hipotético láser de Cl_2 emitiendo en la región del visible.

6.3.1. El sistema $B-X$ de la molécula de Cl_2 .

Al igual que el resto de los halógenos, la molécula de cloro presenta un espectro de absorción que se extiende por toda la región del visible. Se trata de la transición desde el estado electrónico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ al estado excitado $B^3\Pi$, que presenta un acoplamiento intermedio entre los casos a) y c) de Hund. De los cuatro posibles componentes del estado excitado, $^3\Sigma(2_u)$, $^3\Sigma(1_u)$, $^3\Sigma(0_u^-)$ y $^3\Sigma(0_u^+)$, Mulliken¹⁴³ ha demostrado a partir de consideraciones teóricas que la única transición posible es a la componente $^3\Sigma(0_u^+)$. Existe además un estado repulsivo, el $^1\Pi(1_u)$, que es el responsable de la fuerte predisiociación observada en el estado $B^3\Sigma(0_u^+)$ ¹⁵². La estructura fina de las bandas observadas es similar a la de una transición de dipolo eléctrico $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$, con dos ramas sencillas P y R.

Aunque las Reglas de Selección prohíben las transiciones entre estados con distinta multiplicidad ($\Delta S=0$), en la práctica esta regla es a menudo infringida, y es frecuente observar, si bien débilmente, transiciones con $\Delta S = +1, -1$. Tal es el caso, por ejemplo, del denominado sistema de Cameron¹⁷¹ en el CO, atribuido a una transición $^3\Pi - ^1\Sigma^+$, del sistema atmosférico $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ del oxígeno observado en este mismo capítulo, o del sistema $B-X$ del Cloro que nos ocupa. En el caso del Cl_2 , existe un factor adicional que contribuye a reducir aún más la intensidad del espectro, como es el hecho de que la molécula presenta distancias de enlace muy diferentes en los dos estados electrónicos involucrados, motivo por el cual los factores de Frack-Condon resultan ser muy bajos.

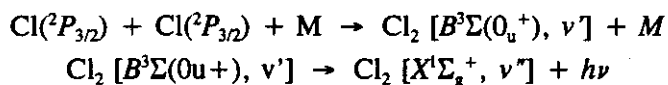
El espectro del cloro natural es una superposición de los espectros de las tres especies isotópicas $^{35}\text{Cl}_2$, $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ y $^{37}\text{Cl}_2$, cuya abundancia relativa es de 57.05 : 39.96 : 5.99. Obviamente las bandas más intensas corresponden a las dos especies más ligeras, mientras que las del $^{37}\text{Cl}_2$, al ser más débiles, no han podido ser asignadas en el espectro del Cl_2 natural.

Las especies isotópicas $^{35}\text{Cl}_2$ y $^{37}\text{Cl}_2$ presentan en sus espectros una alternancia de intensidades $J(\text{impar}):J(\text{par})$ de 5:3, debido al spin nuclear de ambos isótopos del Cl, cuyo valor es de 3/2. Esta alternancia de intensidades, que no se manifiesta en la especie $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$, sirve de gran ayuda a la hora de realizar la asignación de las líneas observadas en el espectro.

La transición $B^3\Sigma(0_u^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ del Cloro molecular fué observada en Absorción ya en 1.930 por Elliot¹⁴², utilizando un arco de carbono como fuente de radiación y una célula multipaso con un recorrido total de 9 m. El intervalo registrado fue de 17.730 a 18.830 cm^{-1} , asignando transiciones tanto para el $^{35}\text{Cl}_2$ como para el $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$. A partir de sus observaciones obtuvieron las primeras constantes rotacionales de la molécula. Posteriormente, en un detallado y completo estudio, Douglas *et al.*¹⁴⁵ ampliaron el espectro registrando el intervalo comprendido entre 16.667 y 20920 cm^{-1} . Para llevarlo a cabo, estos investigadores canadienses utilizaron una lámpara de Wolframio como fuente de radiación y una célula multipaso con un recorrido de hasta 64 m, la cual llenaron con $^{35}\text{Cl}_2$ puro para evitar el solapamiento con las bandas de las otras dos especies isotópicas. Clyne y Coxon¹⁴⁷ también registraron el espectro de absorción, logrando bajar hasta 16.243 cm^{-1} . Finalmente, en otro trabajo debido a Richards y Barrow¹⁴⁵ se analiza el espectro del $^{35}\text{Cl}_2$, fotografiando la región entre 16.666 y 21.277 cm^{-1} .

A partir de las frecuencias medidas en los espectros de absorción se obtienen los valores de las constantes moleculares de los dos estados electrónicos implicados.

El sistema $B-X$ del Cl_2 ha sido estudiado también mediante el análisis del espectro de emisión *Afterglow*¹⁵⁰. En efecto, la recombinación de dos átomos de cloro en el estado fundamental proporciona Cl_2 en el estado excitado $B^3\Sigma(0_u^+)$:



El análisis del espectro de emisión proporciona resultados muy precisos para las constantes moleculares del estado excitado. En la referencia citada, se obtienen datos de la $^{35}\text{Cl}_2$ y $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ en la región entre 10.100 y 15.873 cm^{-1} .

Otra de las técnicas empleadas para estudiar el sistema $B-X$ del Cl_2 ha sido la Fluorecencia Inducida por Láser (LIF)¹⁵²⁻¹⁵⁴. En ellas se utiliza un láser de colorante muy monocromático para excitar la molécula de cloro desde el estado fundamental a cualquiera de los niveles del estado excitado $B^3\Sigma(0_u^+)$. Posteriormente se detecta la fluorescencia sin dispersar emitida a 90°, en función de la longitud de onda del láser excitatriz. Con este método se ha estudiado la región entre 17.200 y 20.900 cm^{-1} para las dos especies isotópicas $^{35}\text{Cl}_2$ y $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$.

Finalmente, también se ha estudiado el espectro de Fluorescencia de Resonancia de la molécula de Cloro^{144,149}. En esta técnica se utiliza una línea del Cl atómico para excitar el Cl₂ hasta un estado electrónico muy alto - que no es el $B^3\Sigma(0_u^+)$ -, y posteriormente se analiza el espectro de fluorescencia emitido, que corresponde a la zona del UV de vacío. Con este método se pueden obtener los valores de las constantes moleculares del estado fundamental.

Los únicos datos conocidos existentes en la bibliografía referentes a la especie isotópica ³⁷Cl₂ son los publicados por Gouédard *et al.*¹⁵⁵, quienes utilizaron también una técnica de LIF sobre moléculas de cloro presentes en un haz molecular, llegando a conseguir anchuras de banda inferiores a 0.01 cm⁻¹ al eliminar el ensanchamiento colisional y reducir al máximo el ensanchamiento Doppler.

En resumen, el sistema $B-X$ de la molécula de cloro (para las dos especies isotópicas más ligeras) es bien conocido en prácticamente todo el espectro, exceptuando el intervalo comprendido entre 15.870 y 16.240 cm⁻¹, donde las transiciones son demasiado débiles para poder ser observadas mediante técnicas convencionales. Por tanto, se trata del caso ideal para aplicar las técnicas intracavidad y demostrar sus posibilidades.

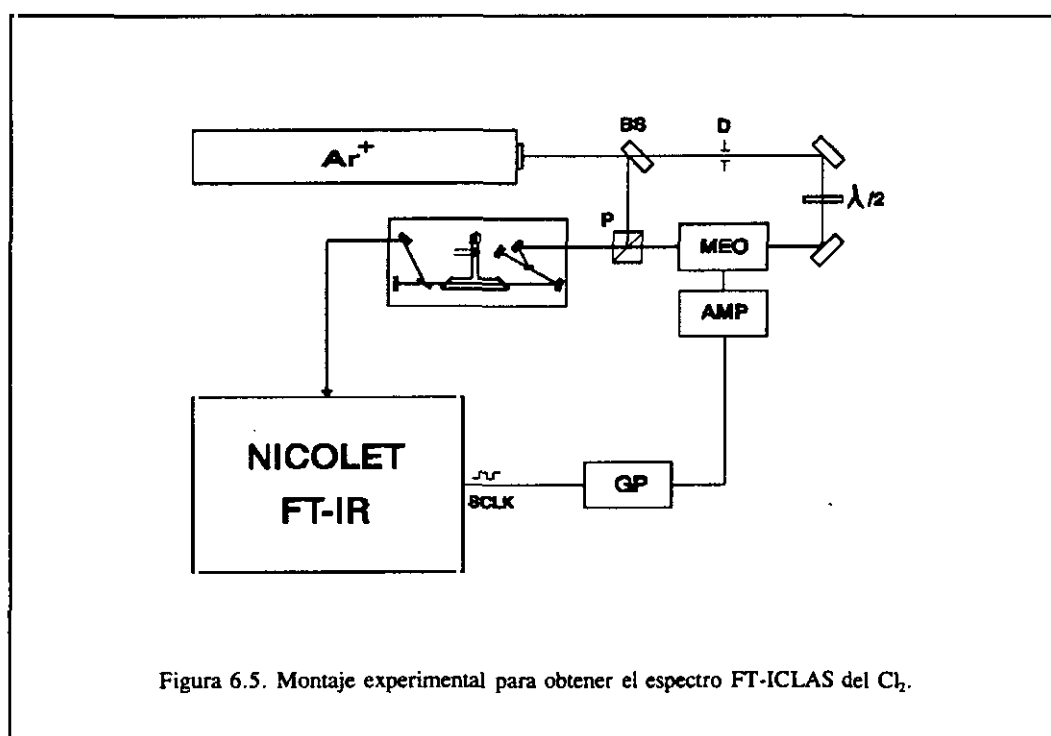
En el presente trabajo se ha registrado por primera vez, en la medida de nuestro conocimiento, el espectro del Cl₂ natural en la región comprendida entre 16.000 y 16.200 cm⁻¹, y se han asignado nuevas bandas para las dos especies isotópicas ³⁵Cl₂ y ³⁵Cl-³⁷Cl. Asimismo, sobre una muestra preparada de ³⁷Cl₂ puro se ha registrado la región entre 16.360 y 16.470 cm⁻¹. Ambos espectros se describen en los siguientes apartados.

6.3.2. El espectro FT-ICLAS del Cloro natural.

Para registrar el espectro FT-ICLAS de la molécula de Cl_2 , se ha utilizado el espectrómetro descrito en el capítulo anterior, operando en régimen modulado. El colorante utilizado en el láser fue una disolución de Rodamina 6G en una mezcla de Etilenglicol y Metanol. La célula intracavidad es la misma que se utilizó para registrar el espectro del CHD_3 , con una longitud de 10 cm y con unas ventanas de vidrio en forma de cuña montadas al ángulo de Brewster. Dicha célula se ha llenado con 100 torr de Cl_2 natural Matheson, con una pureza del 99,8%.

En estas condiciones, al introducir la célula con la muestra dentro de la cavidad, el rango de sintonía se reducía de tal manera que no fue posible sintonizar la frecuencia del láser de colorante por debajo de 16.300 cm^{-1} , incluso con la potencia máxima del láser de Ar^+ de bombeo (Modelo SP-2020). El origen de esta aparente pérdida de potencia en el láser de colorante no estaba en el propio láser, sino en el modulador Electro-Optico, que no está diseñado para trabajar con una potencia máxima de 6 W trabajando en línea única, lo que hacía que se disipara parte de la radiación de bombeo.

Para rodear el problema hubo que modificar ligeramente el montaje experimental del capítulo anterior, y utilizar el esquema que se presenta en la figura 6.5. La principal innovación que introduce este montaje es la división de la radiación de bombeo procedente del láser de Ar^+ en dos fracciones,



utilizando un partidor de haz (BS). La primera tiene la potencia justa para que el láser de colorante alcance su nivel umbral, pero sin llegar a producir emisión. La segunda fracción atraviesa un diafragma (D) para limitar su potencia al régimen de trabajo óptimo del MEO, donde es conveniente modulada. Ambas se recombinan de nuevo en el cubo de polarización (P), y suman sus intensidades para proporcionar la radiación de bombeo del láser de colorante. Con el fin de que los dos haces se recombinen adecuadamente, es preciso girar 90° la polarización de la fracción que se dirige al modulador, para lo cual basta interponer una lámina de $\lambda/2$ en su recorrido.

Con este sistema se consigue modular la emisión del láser de colorante de la misma forma que la fracción del láser de Ar^+ que se hace pasar a través del MEO. El láser de colorante recibe una mayor energía de bombeo y ello le permite ampliar su rango de sintonía, siendo posible llegar hasta una frecuencia próxima a 15.900 cm^{-1} , si bien a esta frecuencia la potencia de salida del colorante es muy baja y la emisión se produce en condiciones de estabilidad muy críticas.

El montaje anterior nos permitió obtener el espectro FT-ICLAS de la molécula de Cloro a temperatura ambiente en la región entre 16.000 y 16.200 cm^{-1} . En el interferómetro por Transformada de Fourier se han utilizado los mismos parámetros que en anteriores espectros, siendo la resolución sin apodizar de $0,06\text{ cm}^{-1}$. El tiempo de generación del láser de colorante se ha mantenido entre 100 y $150\text{ }\mu\text{s}$. Cada interferograma es el resultado de promediar un total de 100 registros.

Para completar el intervalo en estudio se registraron cerca de 200 espectros de la emisión del láser, algunos de los cuales se presentan en la figura 6.6 después de haber eliminado los efectos etalón mediante el filtrado del interferograma.

La asignación de las líneas observadas se llevó a cabo a partir de los datos de las constantes moleculares del estado fundamental publicados por Clyne y Coxon¹⁴⁷, y los de Coxon y Shanker¹⁵⁰ para las del estado excitado; todas ellas se presentan en la Tabla 6.9. Para el cálculo de las intensidades se han tenido en cuenta los factores de Franck-Condon publicados por J.A. Coxon^{148, 153}. En el apéndice VIII se presenta el programa BASIC utilizado para calcular dicho espectro del Cl_2 utilizando las constantes anteriores. En él se ha tenido en cuenta también la anchura de las líneas de absorción, haciendo predominar el ensanchamiento Doppler (Gaussiano) sobre el ensanchamiento colisional (Lorentziano), lo cual es cierto en las condiciones experimentales empleadas, con una muestra de Cl_2 a 100 torr en la zona del visible.

Como resultado de dicha asignación se han identificado más de 200 nuevas líneas pertenecientes a las bandas (3-4), (5-5) y (6-5) de las dos especies isotópicas ligeras $^{35}\text{Cl}_2$ y $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$. No ha podido asignarse ninguna transición correspondiente al $^{37}\text{Cl}_2$, sin duda debido a la baja proporción de esta especie en el cloro natural. En la tabla 6.10 se resumen las frecuencias observadas que han sido

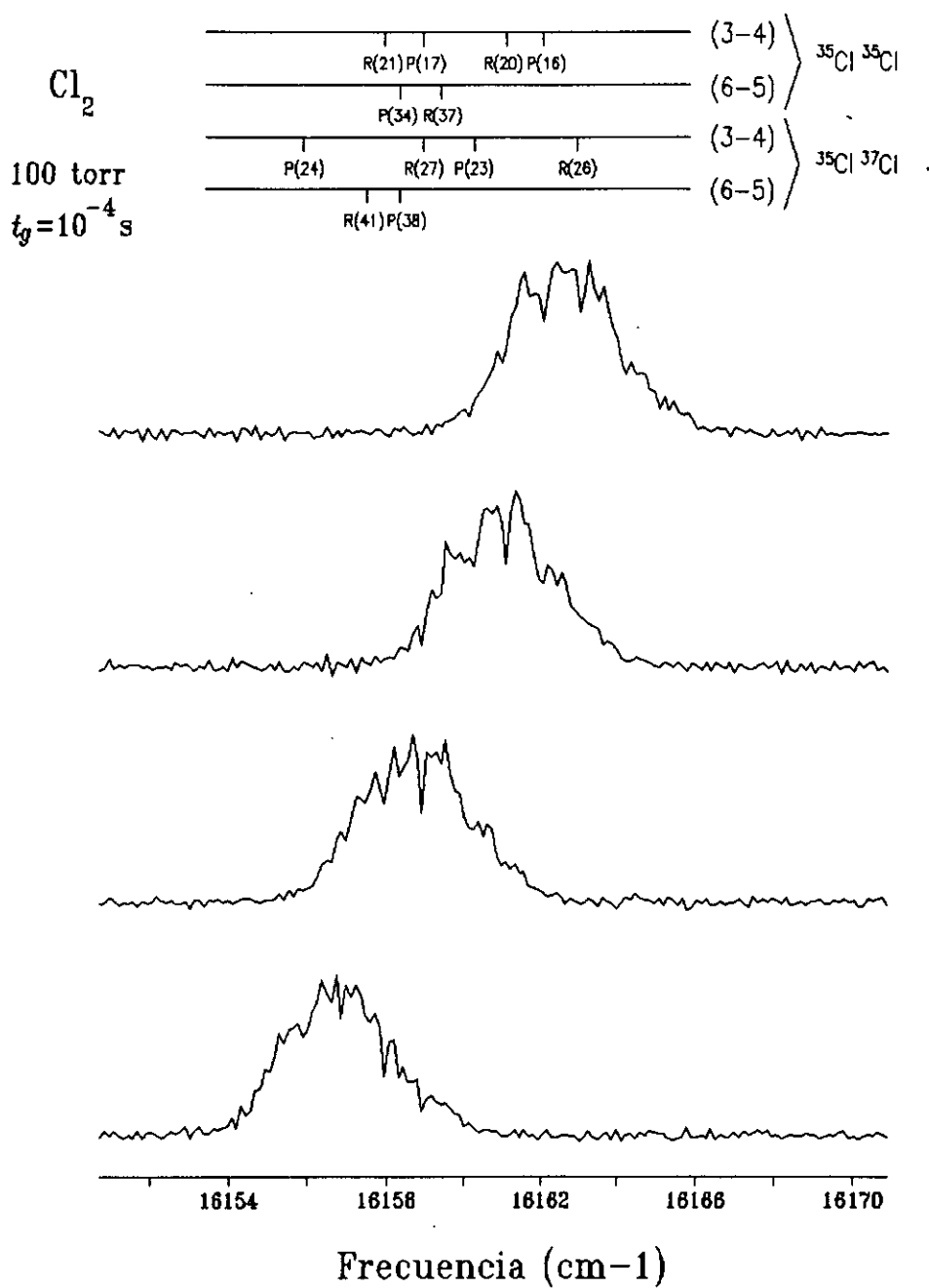


Figura 6.6. Espectro FT-ICLAS de la transición $B^3\Sigma(0_v^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ del Cl_2 obtenido a $t_g = 100 \mu\text{s}$.

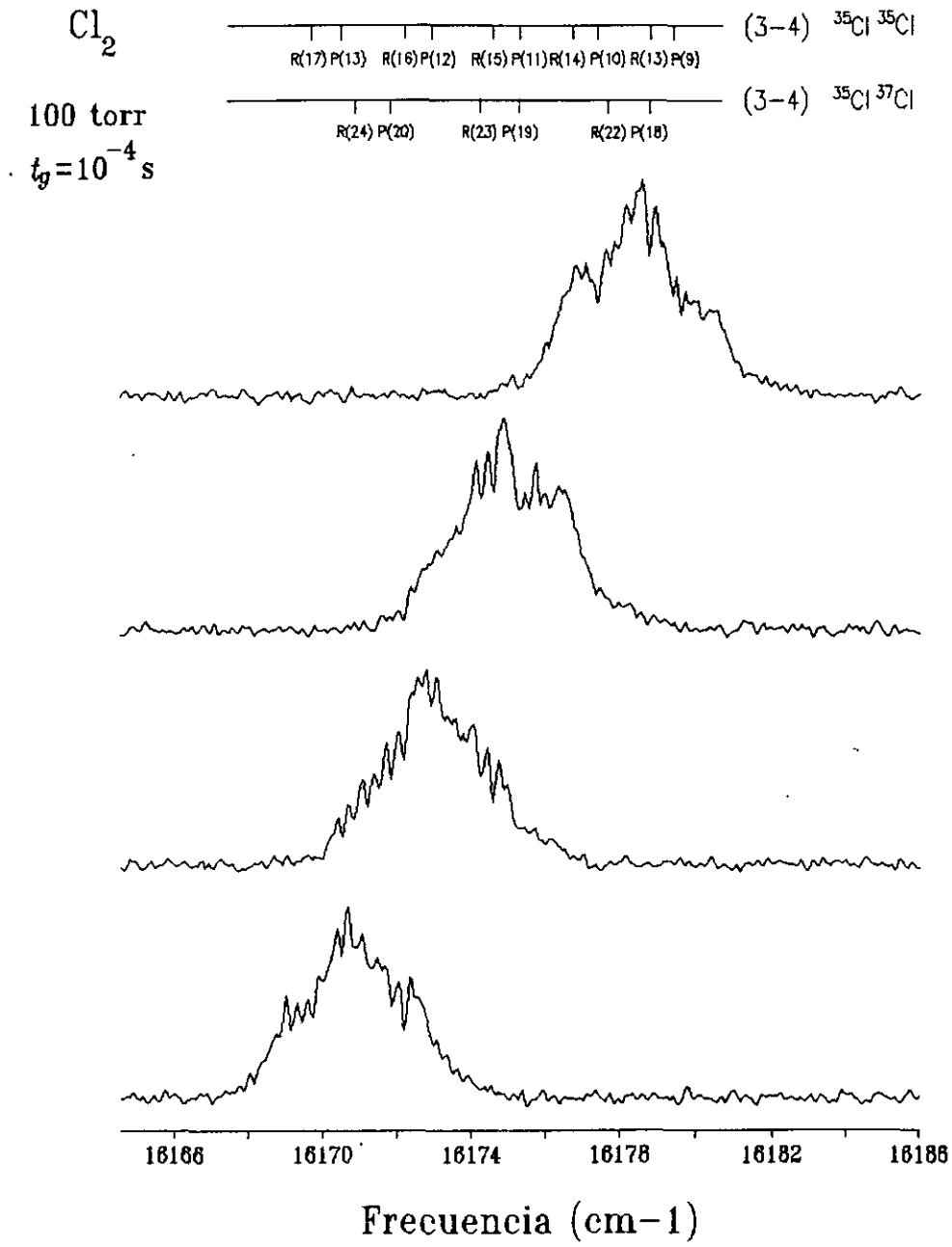


Figura 6.6. Espectro FT-ICLAS de la transición $B^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ del Cl_2 obtenido a $t_g = 100 \mu\text{s}$ (continuación).

TABLA 6.9

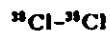
Constantes moleculares para el sistema $B-X$ del Cl_2 .

Cte	$X^1\Sigma_g^+$	$B^3\Sigma(0_g^+)$
T_e		17.817,673
ω_e	559,72	255,38133
$\omega_e x_e$	2,675	4,588698
$\omega_e y_e$	-0,0067	-0,0387681
B_e	0,24399	0,163133
$\alpha_e 10^3$	1,49	2,41633
$\gamma_e 10^5$	-0,17	-0,56668
D_e	1,85	2,365
β_e		0,225
δ_e		0,015

asignadas a transiciones de la especie $^{35}\text{Cl}_2$, junto con las diferencias con respecto a las frecuencias calculadas con las constantes referidas. En la tabla 6.11 se muestra la asignación para las transiciones en la especie $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$. Como puede observarse, en ambos casos las diferencias con respecto a los números de onda calculados son siempre menores que $0,1 \text{ cm}^{-1}$, excepto para la banda (6-5), en la que el margen de error se duplica, probablemente debido a imprecisiones en las constantes moleculares.

Tabla 6.10

Frecuencias observadas en el espectro FT-ICLAS del cloro natural pertenecientes a la especie $^{35}\text{Cl}_2$



$\nu' = 3, \nu'' = 4$					$\nu' = 5, \nu'' = 5$					$\nu' = 6, \nu'' = 5$				
J	P(J)		R(J)		J	P(J)		R(J)		J	P(J)		R(J)	
	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$		ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$		ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$
3			16189.93	0.02	5	16076.43	-0.03			29	16189.09*	-0.13		
4			16189.57	0.02	7	16073.56*	-0.04	16078.00*	-0.05	30	16183.35	-0.11		
5	16185.59	-0.05	16189.09*	0.07	8			16078.97	0.03	31	16177.40*	-0.13		
6	16184.21*	-0.12			9	16069.98	-0.05	16075.70	0.04	32	16171.25	-0.15	16190.05	-0.06
7	16182.88	0.02	16187.40	-0.07	10	16067.93	-0.05			33	16165.04*	-0.05	16184.21*	-0.18
8			16186.38	-0.07	11	16065.70	-0.06	16072.51	-0.06	34			16178.30	-0.17
9	16179.38	-0.03	16185.23	-0.03	12	16063.41*	0.05	16070.76*	0.00	35	16151.72*	-0.20	16172.21*	-0.14
10	16177.40*	-0.03	16183.91	0.01	13	16060.76	-0.02	16068.74	-0.04	36			16165.88	-0.16
11	16175.17*	-0.12	16182.28	-0.09	14			16066.54	-0.07	37			16159.37	-0.21
12	16172.93	-0.06	16180.71	0.03	15	16055.09	-0.02	16064.22	-0.06	38			16152.80	-0.11
13			16178.84	0.02	16	16051.96*	-0.04			39			16145.87	-0.18
15	16165.04*	-0.03	16174.62	0.02	17	16048.70*	-0.03	16059.07	-0.01					
16	16162.08	-0.01	16172.21*	-0.03	19	16041.71	0.07	16053.10	-0.07					
17	16158.95*	0.00			20	16037.85*	0.01	16049.90	-0.05					
18	16155.63	-0.01			21	16033.93	0.08							
19	16152.20	0.03	16164.20*	0.04	22	16029.77*	0.07							
20	16148.52	-0.01	16161.12	-0.01	23	16025.43	0.07	16039.30	0.06					
21	16144.78	0.06	16157.92	-0.01	24			16035.38	0.06					
22	16140.75	0.01	16154.61	0.04	25	16016.21	0.05	16031.28	0.06					
23	16136.65	0.05	16151.05	0.01	26	16011.33	0.03							
24	16132.31	0.02	16147.38	0.04	27	16006.22	0.07	16022.54	0.06					
25	16127.91	0.10	16143.40	-0.07	28			16017.84	-0.01					
26	16123.14	-0.02	16139.36	-0.07	29			16013.07	0.03					
27	16118.38	0.03	16135.26	0.03	30			16008.13	0.08					
28	16113.38	0.01			33			15992.10	0.09					
29	16108.26	0.04	16126.34	0.02										
30	16102.95	0.05	16121.70	0.09										
31	16097.46	0.04	16116.82*	0.08										
32	16091.80	0.04	16111.75	0.06										
33	16086.01	0.07	16106.57	0.09										
34	16079.98	0.02	16101.14*	0.05										
35	16073.84	0.04	16095.60*	0.06										
36	16067.45	-0.02	16089.67	0.05										
37	16061.06	0.08												
38	16054.24	-0.07	16078.00*	0.13										
39			16071.73	0.06										
40			16065.34	0.09										
42			16051.96*	0.02										
44			16037.91*	-0.05										

Tabla 6.11

Frecuencias observadas en el espectro FT-ICLAS del cloro natural pertenecientes a la especie $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$.

$^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$

$v' = 3, v'' = 4$				
J	P(J)	$\Delta\nu$	R(J)	$\Delta\nu$
	ν_{obs}		ν_{obs}	
13	16193.19	-0.05		
14	16190.66	-0.01		
16	16184.99	-0.06		
17	16182.04	0.05	16192.46	-0.02
18	16178.78	0.00	16189.61	-0.05
19	16175.35*	-0.05	16187.10	0.02
20	16171.85	-0.01	16184.21	0.08
22	16164.20*	-0.08	16177.76	0.01
23	16160.22	-0.03	16174.26	-0.06
24	16156.00	-0.06		
25	16151.72*	0.01	16166.97	0.01
26	16147.14	-0.05	16163.05	0.01
27	16142.49	-0.02	16158.95*	0.00
28	16137.67	0.01	16154.61*	-0.09
29	16132.61	-0.05	16150.27*	-0.02
30	16127.42	-0.07	16145.67	0.16
31	16122.18	0.03	16140.99	0.02
32	16116.82*	0.16	16135.98	-0.08
33	16110.91	-0.09		
34	16105.18	0.01	16125.80	0.04
35	16099.21	0.03		
36	16093.06	0.03		
37	16086.74*	0.02	16109.07	-0.01
38	16080.29	0.05	16103.25	0.06
39	16073.56*	-0.03	16097.10	-0.03
40			16090.96	0.05
41			16084.50	-0.03
42	16052.68	0.00	16078.00*	0.03
44	16037.91*	0.00		
46	16022.54*	0.06	16050.09	-0.03

$v' = 6, v'' = 5$				
J	P(J)	$\Delta\nu$	R(J)	$\Delta\nu$
	ν_{obs}		ν_{obs}	
5	16101.14*	0.00	16104.28	-0.04
6	16099.82*	-0.01	16103.52	-0.06
7	16098.25	-0.10	16102.59	-0.09
8	16096.62	-0.06	16101.50	-0.11
9	16094.75	-0.13	16100.30	-0.06
11	16090.71	-0.01	16097.28	-0.08
12	16088.30	-0.09	16095.60*	0.00
13			16093.61	-0.07
14			16091.50	-0.08
15			16089.21	-0.10
16	16077.27	-0.08		
17			16084.20	-0.06
18	16070.76*	-0.05	16081.37	-0.10
19	16067.21	-0.07	16078.48	-0.04
20	16063.41*	-0.17		
21			16072.15	0.05
22	16055.69	0.02	16068.53	-0.10
23	16051.35	-0.11	16064.91	-0.09
26	16037.85*	0.06		
27			16048.70*	-0.01
30	16017.17	0.00		
31	16011.69	0.11	16029.77*	0.10
32	16005.84	0.02		
33	15999.93	0.04		
34			16013.62	0.04
35			16007.89	0.03

$v' = 6, v'' = 6$				
J	P(J)	$\Delta\nu$	R(J)	$\Delta\nu$
	ν_{obs}		ν_{obs}	
33	16190.90	-0.12		
34	16184.69	-0.02		
35	16178.06	-0.17		
36	16171.55	-0.01	16191.92	-0.12
37	16164.56	-0.16	16186.59*	-0.16
38	16157.50	-0.19	16179.08	-0.19
39	16150.27*	-0.22		
40			16165.58	-0.20
41			16158.59	-0.18
42			16151.36	-0.21

6.3.3. El espectro FT-ICLAS del $^{37}\text{Cl}_2$.

El espectro FT-ICLAS de la especie isotópica $^{37}\text{Cl}_2$ se ha registrado en el intervalo que abarca las frecuencias comprendidas entre 16.360 y 16.470 cm^{-1} , en las mismas condiciones que el del cloro natural. La célula intracavidad tiene una longitud de 10 cm, pero esta vez las ventanas, montadas como siempre al ángulo de Brewster, son dos mirillas rectangulares de vidrio de 6 mm de espesor.

El $^{37}\text{Cl}_2$ ha sido preparado en el laboratorio¹⁷⁰ por oxidación y posterior secado¹⁵⁷ de una muestra de $^{37}\text{ClNa}$, Monsanto, 92,1% molar en ^{37}Cl . La célula se ha llenado con una presión de aproximadamente 100 torr.

En la figura 6.7 se muestran, a modo de ilustración, alguno de los espectros ICLAS obtenidos del $^{37}\text{Cl}_2$. La asignación de las líneas observadas, efectuada a partir de las mismas constantes moleculares que en el caso del Cl_2 natural, se presenta en la Tabla 6.12. En este caso se han podido identificar por vez primera un centenar de líneas correspondientes a las bandas (2-3), (3-3), (4-4), (5-4) y (7-5). En la misma tabla se incluyen las diferencias entre las frecuencias observadas y las calculadas con las constantes moleculares. Como se puede observar, las desviaciones están por debajo de 0,1 cm^{-1} , excepto para la banda (7-5), en la que las diferencias llegan a ser de 0,4 cm^{-1} .

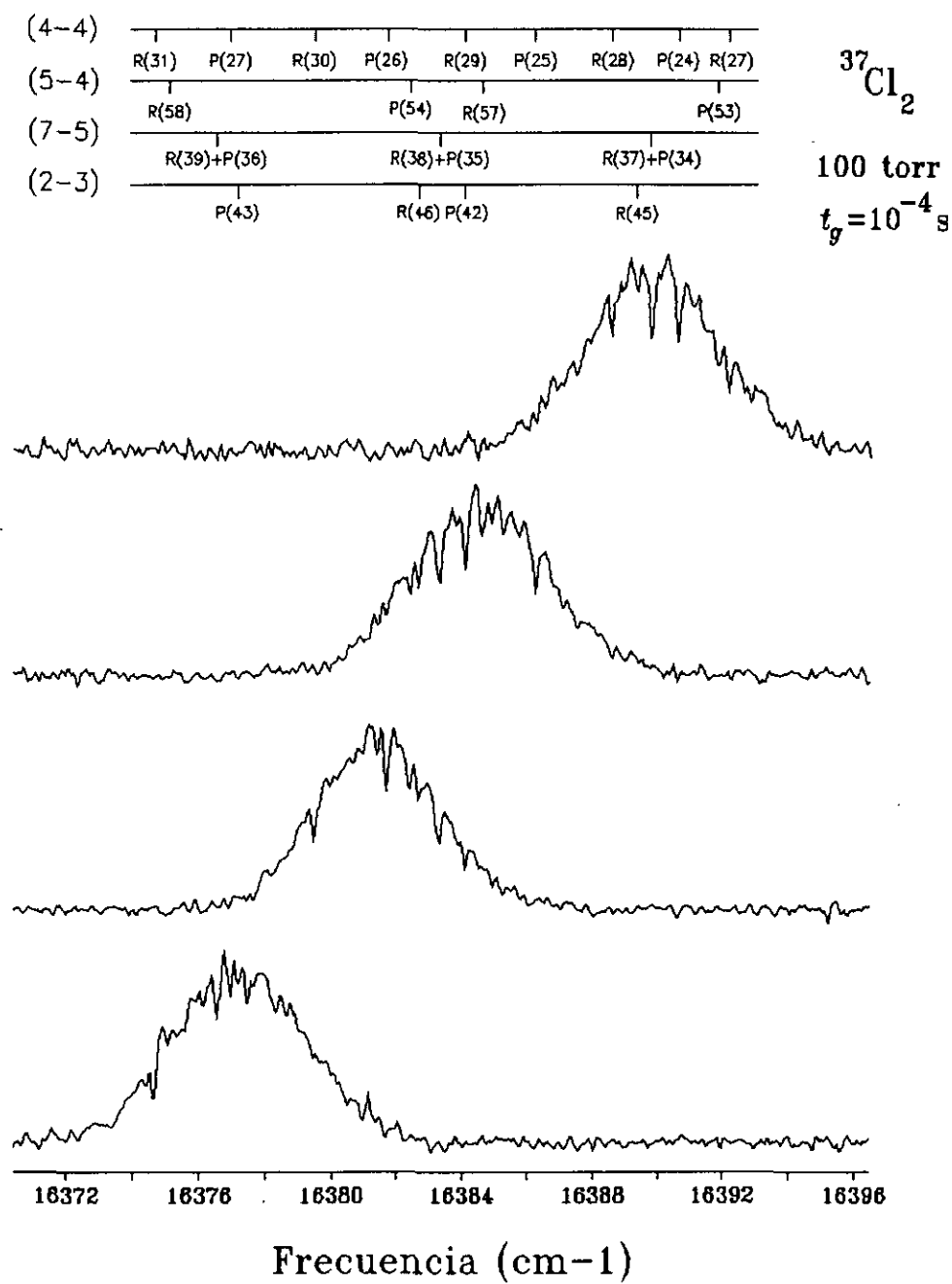


Figura 6.7. Espectro FT-ICLAS de la transición $B^3\Sigma(0_v^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ del $^{37}\text{Cl}_2$ obtenido a $t_g = 100 \mu\text{s}$.

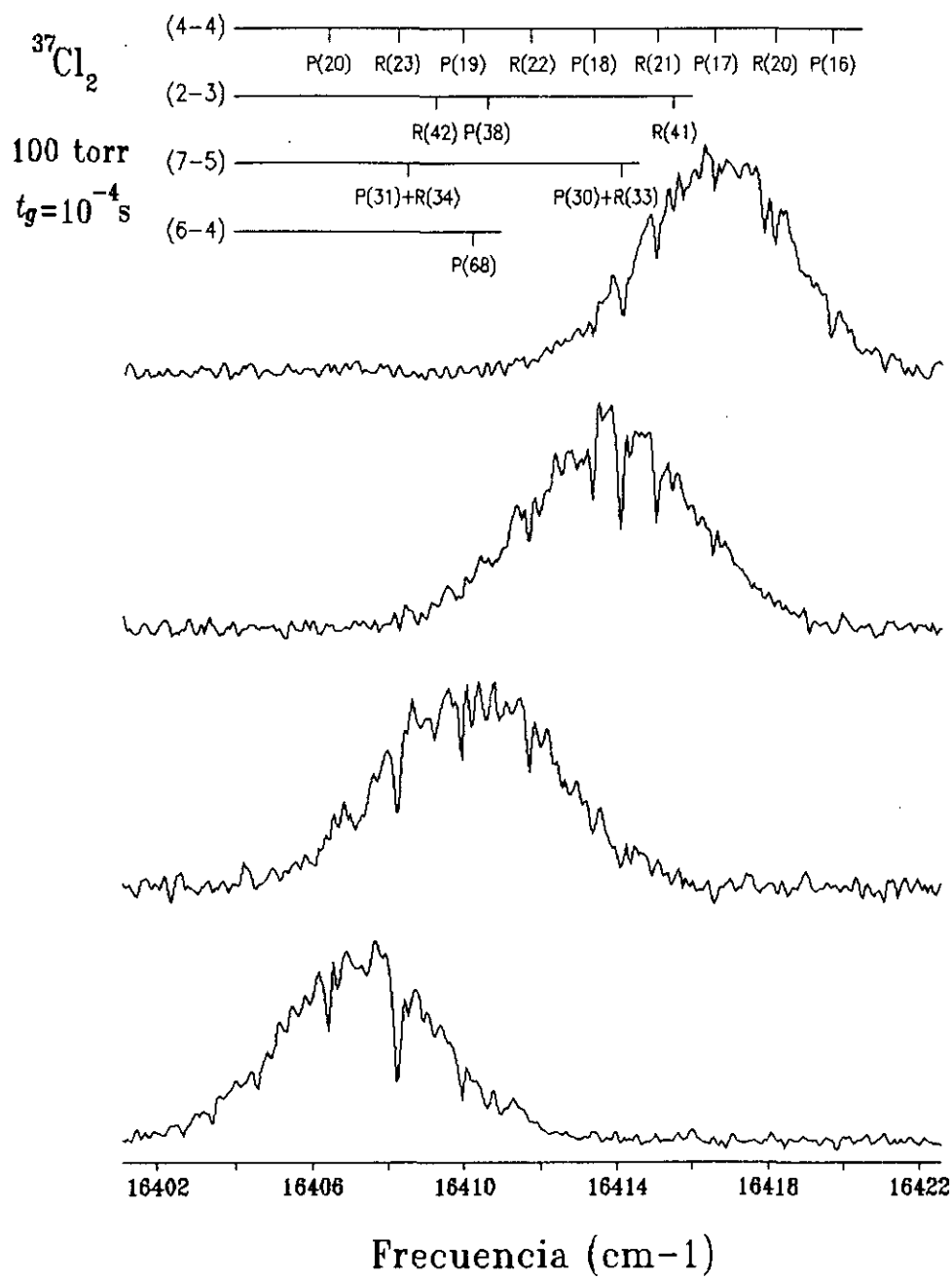


Figura 6.7. Espectro FT-ICLAS de la transición $B^3\Sigma(0_v^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ del $^{37}\text{Cl}_2$ obtenido a $t_g = 100 \mu\text{s}$ (cont.).

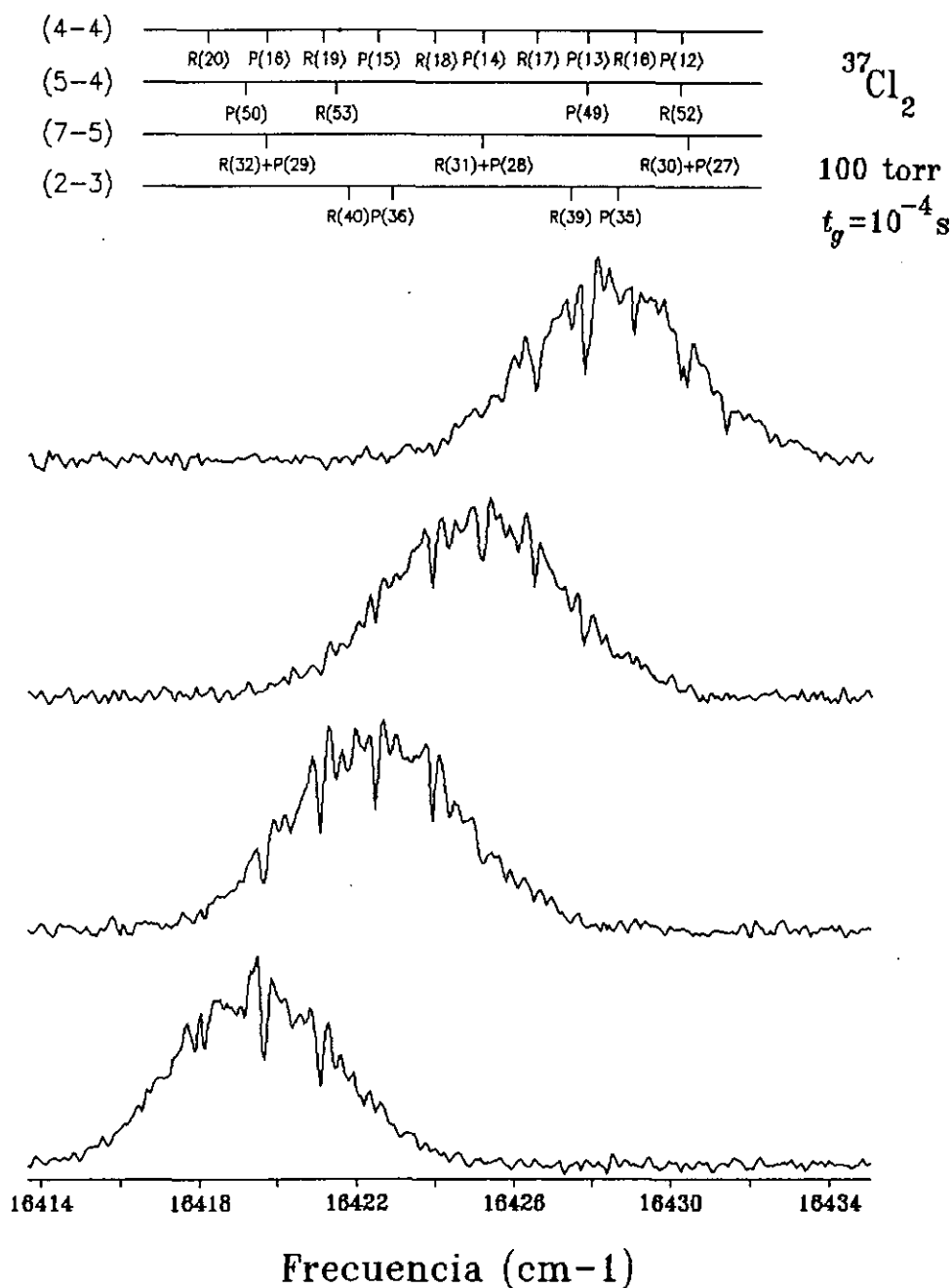


Figura 6.7. Espectro FT-ICLAS de la transición $B^3\Sigma(0_v^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ del $^{37}\text{Cl}_2$ obtenido a $t_g = 100 \mu\text{s}$ (cont.).

Tabla 6.12

Frecuencias observadas en el espectro FT-ICLAS de la especie $^{37}\text{Cl}_2$.

$^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$

$v' = 2, v'' = 3$					$v' = 7, v'' = 5$					$v' = 4, v'' = 4$				
J	P(J)		R(J)		J	P(J)		R(J)		J	P(J)		R(J)	
	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$		ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$		ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$
28	16465.53	-0.02			19	16465.95*	-0.10			12	16430.21*	0.00		
29	16460.77	0.03			20	16462.16*	-0.08			13	16427.80	0.00		
33			16464.82	-0.01	23			16462.16*	-0.20	14	16425.20*	-0.04		
34			16459.74	-0.05	27	16430.38*	-0.18			15	16422.49	0.02	16431.35	-0.04
35	16428.64	-0.01			28	16425.20*	-0.12			16	16419.66*	0.04	16429.06	-0.01
36	16422.85	0.09			29	16419.68*	-0.22			17	16416.52	-0.05	16426.53	0.00
37	16416.73	0.02			30	16414.05*	-0.25	16430.39*	-0.25	18	16413.33	-0.02	16423.94	0.00
38	16410.56	0.06			31	16408.20*	-0.32	16425.20*	-0.20	19	16409.95	-0.02	16421.10	-0.03
39			16427.43	-0.03	32	16402.30*	-0.26	16419.68*	-0.29	20	16406.40	-0.03	16418.15	-0.01
40			16421.77	0.25	33	16396.15*	-0.27	16414.05*	-0.31	21	16402.66	-0.06	16414.96	-0.06
41			16415.44	0.02	34	16389.76*	-0.35	16408.20*	-0.36	22	16398.80	-0.05	16411.70	-0.02
42	16384.09	-0.01	16409.23	0.06	35	16383.31*	-0.30	16402.30*	-0.29	23	16394.76	-0.06	16408.20*	-0.05
43	16377.16	0.05			36	16376.50*	-0.43	16396.15*	-0.29	24	16390.60	-0.03	16404.63	0.00
44			16396.15	-0.04	37	16369.75*	-0.33	16389.76*	-0.35	25	16386.20	-0.06	16400.73	-0.11
47			16375.59	0.05	38			16383.31*	-0.28	26	16381.68	-0.06	16397.05	0.07
48			16368.36	0.02	39			16376.50*	-0.39	27	16376.92	-0.13	16392.63	0.07
					40			16369.75*	-0.36	28	16372.37	0.17	16388.55	0.08
										29			16384.09	0.06
										30			16379.45	0.04
										31			16374.63	0.00
										32			16369.75*	0.06

$v' = 5, v'' = 4$					$v' = 3, v'' = 3$				
J	P(J)		R(J)		J	P(J)		R(J)	
	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$		ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{obs}	$\Delta\nu$
45	16461.28	-0.02			58	16465.95*	-0.06		
49	16427.92*	-0.03	16463.48	-0.01	62	16425.75	0.07	16461.67	-0.09
50	16419.12	-0.06			65	16393.83	0.14	16431.05	+0.19
51	16410.19	-0.04			67			16410.19*	-0.01
52	16401.03	-0.08	16430.21*	0.00	70			16377.40	0.04
53	16391.81	-0.01	16421.47	0.01					
54	16382.40	0.05	16412.48	-0.05					
55	16372.70	-0.01	16403.44	0.02					
56			16393.98*	-0.16					
57			16384.58	-0.11					
58			16375.05	0.00					

Resumen y Conclusiones

El objetivo principal de esta Tesis ha sido plenamente cubierto: la construcción del espectrómetro de Absorción Intracavidad por Transformada de Fourier. Un sistema original en el que se combinan dos técnicas conocidas. Por un lado, la espectroscopía de Absorción Intracavidad (ICLAS), una técnica que desde su descubrimiento ha destacado por su gran sensibilidad, capaz de aumentar en hasta 5 y 6 órdenes de magnitud los límites de detección de las técnicas de absorción convencionales. Por otra parte, el análisis espectral de la radiación se ha confiado a un interferómetro por Transformada de Fourier, lo que constituye la aportación original más importante del presente trabajo. Este sistema introduce importantes ventajas con respecto a los sistemas dispersivos comunmente utilizados, entre las cuales destaca la posibilidad de eliminar, o al menos minimizar, uno de los principales inconvenientes de la técnica, y muchas veces el principal factor limitante de la misma: los efectos etalón parásitos.

La aplicación más inmediata de la espectroscopía ICLAS se ha centrado en el estudio de especies atómicas y moleculares que presentan absorciones muy débiles: detecciones de trazas de partículas, análisis de polutantes, espectroscopía sobre llamas o el seguimiento de cinéticas de reacción constituyen algunos ejemplos. Paralelamente, la gran sensibilidad de esta técnica ha atraído la atención de otras modalidades espectroscópicas. De esta manera, la absorción multifotónica, el efecto Raman lineal y no lineal, o la espectroscopía de polarización, entre otras, que han podido sacar también partido del efecto intracavidad.

En las técnicas ICLAS, la muestra a estudiar se introduce dentro de la cavidad de un láser, que actúa como fuente de radiación. La gran sensibilidad que se consigue con este método se ha atribuido fundamentalmente a tres factores: el primero, denominado efecto multipaso, equivale a un aumento de la longitud de la muestra debido a los múltiples pasos que experimenta la radiación antes de abandonar el resonador. El segundo se denomina efecto de competición de modos y tiene su origen en los mecanismos de distribución de la energía del medio activo entre los distintos modos longitudinales de un láser con perfil de ganancia ensanchado homogéneamente. Para poder sacar partido de este efecto, las absorciones deben producir una redistribución de la energía, lo cual ocurre

sólamente en las técnicas denominadas de Banda Ancha, en las cuales la emisión del láser es más ancha que las absorciones sobre él impresas. Tal es el caso del sistema desarrollado en el presente trabajo. Finalmente, el tercer factor responsable de la magnificación observada es el denominado efecto umbral, relacionado con el carácter umbral de la emisión del láser según el cual la emisión de la sóloamente se produce emisión cuando el balance entre la ganancia y las pérdidas del resonador resulta positivo. Al introducir la muestra dentro de la cavidad del láser se generan pérdidas a frecuencias selectivas cuyo resultado puede resultar dramático para tales frecuencias, pudiendo llegar a extinguirse. El efecto es obviamente más notorio cuanto cerca del umbral opere el láser.

Frente a la gran sensibilidad, las espectroscopía ICLAS adolece de tres inconvenientes principales. El más importante lo constituyen los efectos etalón parásitos ya comentados, que se muestran como una modulación una modulación que acompaña al perfil del láser y que puede llegar a enmascarar las absorciones producidas por la muestra. Estos efectos son normalmente el resultado de las interferencias producidas por las múltiples reflexiones que experimenta la radiación en las caras internas de cualquier elemento que esté situado dentro de la cavidad y posea caras planas y paralelas (elementos de sintonía, ventanas de la célula, etc.). Dichas interferencias producen una modulación de las pérdidas que son amplificadas de igual forma que las absorciones, llegando a competir con ellas por la energía de los centros de ganancia. También es posible que los fenómenos de *scattering* que se producen en cualquiera de las superficies intracavidad den lugar a interferencias que provoquen también efectos etalón.

Otro de los inconvenientes de las técnicas ICLAS es la dificultad que existe para llevar a cabo medidas cuantitativas. El problema se debe a que no es posible definir unívocamente una línea base en los espectros sobre la cual se puedan cuantificar las absorciones. Tampoco sirve de mucha utilidad la realización de un "blanco". La razón es que el perfil de la emisión del láser se ve modificado no sólo por las absorciones de la muestra, sino también por los procesos de redistribución de la energía debidos al efecto de competición de modos.

Existe un tercer inconveniente relativo a las técnicas ICLAS que está relacionado con el anterior. Se trata de una deformación sistemática observada experimentalmente sobre el perfil de las absorciones que van impresas sobre el perfil de emisión, consistente en un aumento de la intensidad emitida por el láser en las proximidades del pico de absorción, y siempre a frecuencias por encima de éste. La aparición de este fenómeno se ha atribuido a la existencia de procesos resonantes de mezclas de frecuencias.

Con el sistema experimental que se describe en el capítulo 3 se registraron los primeros espectros tomando como muestra el oxígeno atmosférico. Sobre el estudio de las absorciones de dicha molécula en la región del Visible, en torno a 16.000 cm^{-1} , se ha estimado la sensibilidad de este espectrómetro

FT-ICLAS con respecto a otras técnicas de absorción convencionales, habiéndose obtenido una magnificación del orden de 10^5 . El resultado coincide con otros publicados en la bibliografía obtenidos con espectrómetros ICLAS similares, con láseres operando en onda continua aunque utilizando sistemas de detección dispersivos.

Sobre estos espectros se han puesto en evidencia los tres inconvenientes mencionados anteriormente, siendo los efectos etalón los más críticos puesto que afectan a los espectros incluso aunque no se vayan a realizar medidas cuantitativas. Sin embargo, se ha podido demostrar que, mediante un adecuado tratamiento de los interferogramas antes de calcular la Transformada de Fourier, es posible reducir drásticamente sus efectos sobre el espectro. En ocasiones, al filtrar la modulación provocada por los efectos etalón se han llegado a poner de manifiesto determinadas absorciones que anteriormente aparecían eclipsadas. Esto demuestra que la utilización de un sistema por Transformada de Fourier permite rebajar el límite de detección en aquellos casos en los que los efectos etalón sean el factor limitante, lo cual sucede a menudo.

El hecho de poder reducir las consecuencias de los efectos etalón no debe ser motivo para no tratar de eliminarlos en su origen. En efecto, como se ha mencionado más arriba, estos efectos compiten directamente con las absorciones de la muestra, por lo que su presencia lleva generalmente asociada una disminución de la relación S/N del espectro.

Otro de los objetivos del presente trabajo pretendía establecer los parámetros experimentales que afectan a la sensibilidad de las técnicas ICLAS, con el fin de comprobar la validez de los dos modelos que han sido elaborados para explicar la magnificación intracavidad. En este sentido se ha estudiado la influencia de la potencia de bombeo y la longitud de la cavidad. En el primer caso se ha comprobado un aumento exponencial de la sensibilidad al aproximarse a las condiciones de oscilación umbral, este comportamiento ha sido observado también por otros autores. Se han establecido unas condiciones óptimas para la obtención de los espectros en una potencia de bombeo de $P^* = P_{pump}/P_{th} = 1, 2-1, 3$.

En cuanto a la longitud de la cavidad, se ha comprobado que el aumento de la sensibilidad que se obtiene al prolongar la cavidad del láser viene dado por el mayor número de moléculas de la muestra, si bien la aparición de inestabilidades de tipo mecánico en el láser, o el polvo en suspensión presente en la traza del láser, pueden incluso llegar a compensar en parte este aumento. En este sentido, se ha podido descartar un aumento adicional de la sensibilidad por el hecho de aumentar el número de modos oscilantes (magnitud directamente relacionada con la longitud de la cavidad), tal como predicen los modelos del estado estacionario.

Se ha investigado también la influencia de otros factores en la relación S/N de los espectros, como son la polarización de la radiación emitida por el láser y el diámetro del haz. Como resultado de este estudio se ha establecido que el grado de respuesta del interferómetro a la radiación emitida por el láser es máxima cuando ésta está polarizada verticalmente. Por otra parte, al aumentar el diámetro del haz se disminuye la respuesta del interferómetro, y por tanto la relación S/N.

Con este sistema se ha estudiado la transición del sistema $b-X$ del O_2 , una transición prohibida por las reglas de selección y, por tanto, extremadamente débil. En primer lugar se procedió a registrar la banda (2-0) en la región comprendida entre 15.800 y 15.930 cm^{-1} . El espectro obtenido coincide con los publicados anteriormente por otros autores para la misma transición. A continuación se registraron también las absorciones de la banda (1-0) entre 14.440 y 14.560 cm^{-1} , donde las absorciones aparecen muy intensas y se trató de registrar también las de la banda (3-0), si bien la relación S/N en estos espectros era muy pobre, dado que se debía operar en el límite del rango de sintonizabilidad del colorante.

Los espectrómetros ICLAS diseñados para operar en onda continua tienen una importante limitación con respecto a los sistemas pulsados como es el hecho de no poder controlar el tiempo de generación t_g , definido como el tiempo transcurrido desde que se inicia la emisión del láser hasta que ésta es analizada. Según el segundo grupo de modelos teóricos, denominados de Sistemas Dinámicos, la magnitud de las absorciones debe aumentar linealmente con t_g siguiendo una ley de Lambert-Beer modificada. A partir de esta relación de linealidad, midiendo absorbancias a distintos tiempos es posible determinar el coeficiente de absorción de la muestra.

Para salvar esta limitación y poder llevar a cabo un estudio de la evolución temporal del láser y sus absorciones, se procedió a modificar el espectrómetro FT-ICLAS original según se detalla en el capítulo 5 de la presente memoria.

La idea consiste básicamente en modular la emisión del láser de colorante de forma controlada, sincronizándola con los instantes de muestreo del interferómetro por TF. Para ello, previamente hubo que realizar un estudio de los mecanismos de adquisición de datos del interferómetro. El sistema desarrollado en el presente trabajo permite ampliar el rango de posibilidades del interferómetro por TF, abriendo la puerta al estudio de aplicaciones que requieran resolución temporal, tales como el estudio de cinéticas de reacción o el seguimiento de especies transitorias.

Con este sistema se procedió a estudiar la evolución temporal de la emisión del láser, en primer lugar en ausencia de absorciones, y posteriormente tomando nuevamente como muestra el sistema

atmosférico del oxígeno. En el primer caso se pudo constatar que a medida que transcurre el tiempo se produce un crecimiento progresivo de la intensidad máxima del láser junto con un estrechamiento de la emisión. Se ha podido demostrar que a tiempos cortos (por debajo de $100\ \mu\text{s}$) la intensidad máxima aumenta según $(t_g)^{1/2}$, mientras que la anchura máxima disminuye en la misma proporción. Estos resultados confirman otros similares presentados en la bibliografía.

En cuanto a la evolución del espectro ICLAS del O_2 , también se ha podido comprobar que por debajo de $100\ \mu\text{s}$, existe efectivamente una relación lineal creciente entre las absorciones y t_g , si bien a tiempos superiores desaparece esta clase de dependencia. Por tanto, si se utilizan sólo los datos dentro del tramo lineal, es posible obtener el coeficiente de absorción de la muestra, como se ha demostrado en el presente trabajo al obtener dicho valor para el caso de las líneas $^{\text{P}}\text{P}(11)$ y $^{\text{P}}\text{Q}(11)$ de la transición $b^1\Sigma_g^+(\nu'=2) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(\nu''=0)$. De los resultados anteriores, además, se han podido establecer las condiciones óptimas para la obtención de espectros en torno a $t_g = 100\ \mu\text{s}$.

Con este sistema experimental se ha procedido a registrar también los espectros de la molécula de CHD_3 en la región comprendida entre 16.100 y $16.320\ \text{cm}^{-1}$, donde aparecen las líneas correspondientes a las transiciones $|6\nu_1\rangle$ y $|5\nu_1, 2\nu_3\rangle$. Las frecuencias medidas han servido de base para el refinamiento de las constantes moleculares relativas al sobretono $|6\nu_1\rangle$. Estos resultados se presentaron en su día en la primera de las publicaciones que se incluyen al final de esta memoria.

La sensibilidad que permite obtener el espectrómetro FT-ICLAS queda también demostrada con el espectro de absorción de la molécula de Cl_2 , registrado por vez primera en la región entre 16.000 y $16.200\ \text{cm}^{-1}$ correspondiente a la transición $B^3\Sigma(0_u^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. Esta región no había sido estudiada con anterioridad por tratarse de líneas muy débiles para poder ser investigadas mediante técnicas convencionales. La asignación llevada a cabo ha permitido identificar más de 200 nuevas líneas pertenecientes a las bandas (3-4), (5-5) y (6-5). Igualmente se ha registrado la región comprendida entre 16.360 y $16.470\ \text{cm}^{-1}$ del espectro de absorción de la especie isotópica $^{37}\text{Cl}_2$, para la cual se han podido asignar por primera vez un centenar de líneas correspondientes a las bandas (2-3), (3-3), (4-4), (5-4) y (7-5) de la misma transición electrónica. Todos estos resultados fueron presentados en el XIX Congreso EUCMOS de espectroscopía molecular (Dresden, 5-8 de Septiembre de 1.989), y posteriormente dieron lugar a la publicación que figura en segundo lugar en el último epígrafe de esta memoria.

Apéndices

APENDICE I: Transformada de Fourier de una función real par.

Dos funciones $F(x)$ y $G(k)$ se dice que son Transformadas de Fourier una de la otra si cumplen las ecuaciones de Fourier, cuya expresión más general es¹¹⁹:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(k) e^{2\pi i k x} dk \quad [I.1]$$

$$G(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{-2\pi i k x} dx \quad [I.2]$$

Conocida una de ellas, mediante estas relaciones se puede obtener la otra. Las variables x y k se denominan conjugadas, y tienen dimensiones recíprocas.

Aplicando la relación de Euler a ambas expresiones, se obtienen:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(k) \cos(2\pi k x) dk + i \int_{-\infty}^{+\infty} G(k) \sen(2\pi k x) dk \quad [I.3]$$

$$G(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cos(2\pi k x) dx - i \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \sen(2\pi k x) dx \quad [I.4]$$

Si $G(k)$ es una función par, el integrando que aparece en el segundo sumando de la ecuación [I.3] es una función impar. Por tanto la integral es nula, puesto que es evaluada sobre un intervalo simétrico. La primera expresión se reduce entoces a:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(k) \cos(2\pi k x) dk \quad [I.5]$$

Si en esta expresión se cambia el signo de la variable x , resulta obvio que $F(-x)=F(x)$. Por tanto, el segundo sumando de [I.4] es también nulo por ser la integral de una función impar, calculada sobre un intervalo simétrico. La ecuación [I.4] queda

$$G(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cos(2\pi k x) dx \quad [I.6]$$

Las expresiones [I.5] y [I.6] representan las ecuaciones de Fourier, particularizadas para el caso en que una de las funciones (y en consecuencia también su Transformada) sea una función par. En este caso cada función se obtiene mediante la Transformada de Fourier de coseno de la conjugada.

El espectro de una radiación y su interferograma constituyen un par de Fourier. El interferograma es, por definición, una función real y simétrica respecto al punto de diferencia de caminos ópticos nula. En consecuencia, la relación entre el espectro y su interferograma viene dada por la transformada de Fourier de coseno:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta \quad [I.7]$$

Aunque el espectro no está definido para frecuencias negativas, se puede tratar a todos los efectos como una función par, sabiendo de antemano que los valores para $\nu < 0$ carecen de sentido.

APENDICE II. Estructura del File Status Block.

Todo archivo Nicolet FT-IR comienza con una cabecera denominada 'File Status Block', que ocupa el primer sector del disco. Esta cabecera consiste en una serie de datos ordenados secuencialmente en los que se almacena información relativa a los parámetros con los que fué registrado dicho archivo (interferograma o espectro). A continuación se muestra la estructura de dicha cabecera, especificando el desplazamiento relativo de cada uno de los datos con respecto al comienzo de la misma, tanto en base decimal como en octal.

Offset ₍₁₀₎	Offset ₍₈₎	Descripción
0	0	Tamaño de archivo, FSZ/352
1	1	Palabra de validación. Debe ser 1234321 (octal)
2	2	Número de barridos (scans)
3	3	Valor de la Ganancia, GAN
4	4	Valor de la Ganancia para el fichero BACKGROUND
5	5	Exponente para el factor de escala del archivo
6	6	Indicador de tipo de archivo. 0 = Espectro de Emisión
7	7	Indicador de tipo de archivo. 0 = Interferograma
8	10	Indicador de tipo de archivo. 0 = Espectro Transmitancia
9	11	Indicador de tipo de archivo. 0 = Espectro Absorbancia
10	12	Unidades en el eje X. 0 = Lineal en longitudes de onda
11	13	Haz de la Muestra, SBM (interferómetros de doble haz)
12	14	Número de puntos rechazados, NSK
13	15	Número de puntos rechazados en el fichero BACKGROUND, NSB
14	16	Número de puntos para el cálculo de la TF, NTP/256
15	17	Número de puntos del interferograma, NDP/256
16	20	Espaciado de muestreo del interferograma, SSP
17	21	Número de orden asignado a la muestra, CSN
19	23	Función de Apodización utilizada, AFN
20	24	Filtro de Paso Bajo, LPS
21	25	Filtro de Paso Alto, HPS
22	26	Localización del pico del interferograma
23	27	Límite inferior para longitudes de onda (ver offset 10)
24	30	Límite superior para longitudes de onda (ver offset 10)
27	33	Unidades del eje Y en espectros de Emisión
28	34	Velocidad del Espejo móvil, VEL
29	35	Punto de Break para apodización trapezoidal
30	36	Tiempo de retardo del haz, BDL

Offset ₍₁₀₎	Offset ₍₈₎	Descripción
31	37	Tamaño de Apertura, APT
32	40	Algoritmo para la Corrección de Fase, PHZ
33	41	Ganancia para todos los puntos por encima del 4352, SGH
34	42	Ganancia para los primeros 4352 puntos, GAN-SGL
35	43	Correlación entre interferogramas, COR
36	44	Temperatura del cuerpo negro, TBB
38	46	Distancia en cm al cuerpo negro, DBB
40	50	Radio del cuerpo negro, RBB
42	52	Area de emisión de la fuente en cm ² , FOV
44	54	Distancia a la muestra, RAN
48-64	60-100	Fecha/Hora de comienzo
65-66	101-102	Tiempo de medida en centésimas de segundo
67-106	103-152	Título del fichero (1 caracter ASCII por palabra)
107	153	Ganancia de la muestra para espectros de Emisión, OGN
111	157	Número de puntos para la Transformación de fase, NPT
112	160	Número de puntos para calcular la Corrección de fase, NPD
113	161	Cambio de haz, CBM
114	162	Indicador Aritmético
115	163	Posiciones de los espejos, MIR
117	165	Velocidad de Flujo columna A, FLA (equipos GC/LC)
119	167	Velocidad de Flujo columna B, FLB (GC/LC)
121	171	Temperatura del inyector A, INA (GC/LC)
123	173	Temperatura del inyector B, INB (GC/LC)
125	175	Corriente de Conductividad Térmica, TCC (GC/LC)
127	177	Temperatura del Detector 1, D1T (GC/LC)
129	201	Temperatura del Detector 2, D2T (GC/LC)
137	211	Temperatura de la Columna, CLT (GC/LC)
139-140	213-214	Tiempo en segundos desde que comenzó el espectro GC/LC.
141	215	Temperatura de tubería ligera, LPT (GC/LC)
143	217	Temperatura de la línea de transferencia, TLT (GC/LC)
144-231	220-347	Descripción de MACROs (1 caracter ASCII por palabra)
232	350	Tiempo de retardo para el archivo de destino
234	351	Primer punto para archivos grabados con PSx
235	352	Ultimo punto para archivos grabados con PSx

APENDICE III. El programa RSCONF.

Este es un programa desarrollado en lenguaje FORTRAN para configurar la velocidad transmisión a través de la puerta serie RS-232 'B' del Nicolet. Permite seleccionar una velocidad entre 300 y 19.200 baudios.

```

      1      2      3      4      5      6
1...+...0...+...0...+...0...+...0...+...0...+...0...+
*****
*
*   PROGRAMA      RSCONF
*
*   OBJETIVO      Configura la puerta RS-232 B.
*
*   COMENTARIOS   La velocidad de transmisión (Baud Rate)
*                  puede tener los siguientes valores.
*
*                  0 = Valor por defecto
*                  1 =   300 baudios
*                  2 =   600  "
*                  3 =  1200  "
*                  4 =  2400  "
*                  5 =  4800  "
*                  6 =  9600  "
*                  7 = 19200  "
*
*   AUTOR         Alfonso del Olmo
*
*   REVISIONES    Versión 1.0 --> 19.MAY.92
*
*****

      PROGRAM RSCONF
1      PRINT *, 'Velocidad de Transmision para la RS-232 B'
      PRINT *, '
      PRINT *, '      0=Default      1=300      2=600      3=1200'
      PRINT *, '      4=2400      5=4800      6=9600      7=19200'
      PRINT *, '
      READ *, I
      IF((I.LT.0).OR.(I.GT.7)) THEN
          PRINT *, 'Codigo Incorrecto !!!'
          GOTO 1
      ENDIF

A      MEMA I
A      623702

      STOP
      END

```


APENDICE IV. Los programas FILGET y FILPUT.

Los programas FILGET y FILPUT se han desarrollado con el fin de poder transmitir archivos (interferogramas o espectros) entre el Nicolet y un miniordenador PC compatible, en ambos sentidos, a través de una puerta de comunicaciones asíncrona RS-232. Estos programas, escritos para PC en lenguaje BASIC, permiten interpretar y reproducir el protocolo de comunicaciones NICL que utiliza la rutina de Nicolet para la transmisión de archivos (FILMOV).

Aunque en el presente trabajo se ha utilizado el compilador "Turbo BASIC" versión 1.1, de la casa Borland, que no precisa la numeración de líneas, se ha mantenido ésta para hacer el programa compatible con cualquier intérprete de BASIC.

A) El programa FILGET.

El programa FILGET permite recibir en el PC los archivos enviados por la rutina FILMOV desde el Nicolet. La estructura del programa es la siguiente.

- 1) Las líneas 10-260 son simplemente la presentación del programa y la inicialización de variables.
- 2) Las líneas 300-395 sirven para presentar el menú de opciones:
 - Return = Comienza la transmisión
 - F1 = Selección de la velocidad de transmisión.
 - F2 = Selección del subdirectorio donde almacenar los archivos.
 - F10 = Fin del programa
- 3) Las líneas 400-930 resuelven el menú anterior. Cuando se pulsa la tecla return, el programa va a la línea 1000 para comenzar la transmisión de archivos.
- 4) Las líneas 1000-1070 presentan la pantalla con información acerca del estado de la transmisión.
- 5) En la líneas 1100-1120 se configura la puerta de comunicaciones COM2 del PC a la velocidad seleccionada (por defecto se asigna una velocidad de transmisión de 2400 baudios por segundo), sin paridad y con 8 bits de datos más 1 de parada.

- 6) La transmisión propiamente dicha comienza en la línea 1200. En primer lugar se recibe un mensaje de protocolo (1200-1280). A continuación se envía un bloque de 20 palabras denominado 'File Directory Information' (1300-1360), que contiene información acerca del archivo que se está transmitiendo. Esta información se envía de forma empaquetada, por lo que es necesario desempaquetarla para proceder a su interpretación (1400-1595).

El 'File Dir Info' se graba al comienzo del archivo tal y como se ha recibido, ya que esta información resulta imprescindible en el caso de que se desee retransmitir el archivo al Nicolet (1600-1650).

- 7) A continuación se reciben los bloques de datos (1700-1730) con información sobre los puntos del interferograma/espectro. Los datos se reciben también de forma empaquetada (cada dos palabras de 20 bits se transmiten como 5 palabras de 8 bits), por lo que de nuevo se hace necesario desempaquetarla antes de poder reconstruirla (1740-1897).

Los datos se envían en bloques de hasta 255 palabras de 8 bits (102 palabras de 20 bits), tantos como sean necesarios para reconstruir totalmente el archivo. Una vez que se ha completado la transmisión del archivo, se detecta el final de archivo (1900-1940) y/o el final de la transmisión (1950-1980).

- 8) En las líneas 2000-2150 se encuentra la subrutina para recibir los datos a través de la puerta RS-232, interpretando los mensajes del protocolo NICL que utiliza el Nicolet. Las líneas 2500-2695 permiten la actuación frente a algún error de transmisión detectado.
- 9) En las líneas 2800-2860 se encuentra la subrutina para el envío de mensajes de vuelta hacia el Nicolet. Estos mensajes pueden ser reconocimientos de recepción de mensajes (positivo o negativo, en cuyo caso se solicita un re-envío) o solicitud de interrupción de la transmisión).
- 10) Cuando el operador presiona la tecla F10 para interrumpir la transmisión, el flujo de programa se desvía hacia la subrutina localizada en las líneas 2900-2960, que ordena el envío de una solicitud de interrupción al Nicolet, a la vez que devuelve el control al menú principal.
- 11) Finalmente, la rutina 3000-4190 permite un tratamiento de errores de programa; algunos de ellos tienen posibilidad de reintento, mientras que otros fuerzan a una interrupción de la transmisión.
- 12) Por último, las líneas 4500-4530 permiten tratar el error inicial que ocurre cuando no se encuentra el directorio inicial C:\NICOLET.

```

10 REM *****
15 REM
20 REM      Programa:  FILGET      Versión 2.2
25 REM
30 REM      Objetivo:  Recibir archivos desde el Nicolet via FILMOV.
35 REM
40 REM      Autor:      Alfonso del Olmo      17.MAY.89
45 REM
50 REM      Revisiones:
51 REM      - Ver 1.1 (31.MAY.89) --> Versión Monocromo
52 REM      - Ver 2.0 (02.JUN.89) --> Versión Monocromo
53 REM      - Ver 2.1 (31.MAY.90) --> Rutina 4500: C:\NICOLET no existe
54 REM      - Ver 2.2 (03.DIC.91) --> Versión definitiva para la Tesis
55 REM
90 REM *****

100 REM *****
105 REM *      INICIALIZACION DE VARIABLES
107 REM *****
110 DIM DAT$(255),BIT(160),NAM(9)
120 DEFINT I-N
130 DEF FNBYTE(N)=32*BIT(N)+16*BIT(N+1)+8*BIT(N+2)+4*BIT(N+3)+2*BIT(N+4)
    +BIT(N+5)
140 BAUD$="2400"
145 PATH$="C:\NICOLET\"
150 ON ERROR GOTO 4500
155 SHELL "c:":CHDIR "c:\nicolet"
160 ON ERROR GOTO 3000

200 REM *****
205 REM *      PRESENTACION
207 REM *****
210 COLOR 7,0,0:CLS:KEY OFF
215 COLOR 15,1,0
220 LOCATE 6,29:PRINT "
222 LOCATE 7,29:PRINT "
224 LOCATE 8,29:PRINT "      FILGET      Ver 2.2
226 LOCATE 9,29:PRINT "
228 LOCATE 10,29:PRINT "
230 COLOR 11,0,0
235 LOCATE 13,18:PRINT "Programa para recibir ficheros desde el Nicolet"
240 COLOR 12,0,0
245 LOCATE 18,30:PRINT "(C) A. del Olmo, 1.989"
250 COLOR 14,0,0
255 LOCATE 22,26:PRINT "Pulse una tecla para comenzar ..."
260 AS=INKEY$:IF AS="" GOTO 260

300 CLOSE
305 FOR I=1 TO 10:KEY (I) OFF:NEXT I
310 COLOR 7,0,0:CLS
320 COLOR 15,1,0
330 PRINT "
332 PRINT "
335 PRINT "
340 COLOR 15,1,0:LOCATE 22,1
350 PRINT "
352 PRINT "
355 PRINT "
360 LOCATE 2,32:PRINT "FILGET      Ver 2.2"
365 LOCATE 23,14:PRINT "- Start      - Baud      - Path      - E:"

```

```

370 COLOR 14,1,0
380 LOCATE 23,11:PRINT CHR$(17);"J":LOCATE 23,27:PRINT "F1":LOCATE 23,43
    :PRINT "F2":LOCATE 23,59:PRINT "F10"
390 COLOR 15,0,0:LOCATE 4,1:PRINT "PATH=";PATH$
395 COLOR 12,0,0:LOCATE 21,60:PRINT "Baud Rate=";BAUD$;" bps"

400 REM *****
405 REM *                               - Menu -                               *
407 REM *****
410 REM
411 REM                               1. Return = Comienza la transmisión
412 REM                               2. F1 = Selección de velocidad de transmisión
414 REM                               3. F2 = Cambio de Directorio
416 REM                               4. F10 = Fin del programa
418 REM
420 ON KEY ( 1 ) GOSUB 600
430 ON KEY ( 2 ) GOSUB 700
435 ON KEY (10) GOSUB 900
440 KEY (10) ON
450 KEY (1) ON:KEY (2) ON

500 REM ***** Explora Teclado *****
505 REM
510 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 510
520 REM                                     1.- Return = Start
525 REM
530 IF ASC(A$)=13 GOTO 1000
540 REM                                     5.- Error = Otra tecla
550 BEEP:GOTO 510

600 REM                                     2.- F1 = Baud Rate
602 REM
605 KEY (1) OFF:KEY (2) OFF
610 COLOR 15,3,0
620 LOCATE 14,14:PRINT " ===== Velocidad de Transmisión ===== "
625 LOCATE 15,14:PRINT " "
630 LOCATE 16,14:PRINT "      1 - 75      2 - 150      3 - 300      4 - 600      "
635 LOCATE 17,14:PRINT "      5 - 1200    6 - 2400    7 - 4800    8 - 9600    "
640 LOCATE 18,14:PRINT " "
645 LOCATE 19,14:PRINT "                                ( Baudios por segundo ) "
650 COLOR 14,3,0
655 LOCATE 16,18:PRINT "1":LOCATE 16,30:PRINT "2":LOCATE 16,42:PRINT "3"
    :LOCATE 16,54:PRINT "4"
657 LOCATE 17,18:PRINT "5":LOCATE 17,30:PRINT "6":LOCATE 17,42:PRINT "7"
    :LOCATE 17,54:PRINT "8"
660 B$=INKEY$:IF B$="" GOTO 660
665 IF ASC(B$)=13 GOTO 675
667 IF ASC(B$)<49 OR ASC(B$)>56 THEN BEEP:GOTO 660
670 FAC=(75*2^(ASC(B$)-49)):BAUD$=STR$(FAC):BAUD$=RIGHT$(BAUD$,LEN(BAUD$)-1)
675 COLOR 7,0,0
680 FOR K=14 TO 19
685 LOCATE K,14:PRINT " "
687 NEXT K
690 COLOR 7,0,0:LOCATE 21,70:PRINT " "
692 COLOR 12,0,0:LOCATE 21,60:PRINT "Baud Rate=";BAUD$;" bps"
695 RETURN 450

700 REM                                     3.- F3 = Path
702 REM
705 KEY (1) OFF:KEY (2) OFF
720 COLOR 14,7,0:LOCATE 4,1:PRINT "PATH=";PATH$
725 LOCATE 4,6:INPUT " ",P$
730 IF P$="" GOTO 750
735 IF MID$(P$,2,1)<>"": THEN BEEP:GOTO 720
740 IF RIGHT$(P$,1)<>CHR$(92) THEN P$=P$+CHR$(92)
745 PATH$=P$

```

```

750 COLOR 15,0,0
752 LOCATE 4,1:FOR I=1 TO 80:PRINT " ";:NEXT
755 LOCATE 4,1:PRINT "PATH=";PATH$
760 SHELL LEFT$(PATH$,2)
765 IF LEN(PATH$)>3 THEN CHDIR LEFT$(PATH$,LEN(PATH$)-1)
770 RETURN 450

900 REM
902 REM
910 COLOR 7,0,0:CLS
920 ON ERROR GOTO 0
930 END

1000 REM *****
1005 REM * Comienza la Transmisión *
1007 REM *****
1010 KEY (1) OFF:KEY (2) OFF
1015 ON KEY (10) GOSUB 2900
1020 COLOR 7,0,0
1030 LOCATE 7,10:PRINT "Recibiendo el Fichero "
1035 LOCATE 10,10:PRINT "Número de Bloques recibidos:"
1050 COLOR 15,1,0:LOCATE 23,11:PRINT " - Terminar

1060 COLOR 14,1,0:LOCATE 23,34:PRINT "F10"
1070 COLOR 15,0,0:LOCATE 10,40:PRINT "0

1100 REM ***** Establece Comunicación *****
1105 REM
1110 UNIT$="COM2:"+BAUD$+"N,B,1,RS,CS,DS"
1120 OPEN UNIT$ AS #1

1200 REM 1.- Protocolo
1205 REM
1210 LOCATE 5,55:PRINT "--> Protocolo "
1220 RETRY=0
1230 GOSUB 2000
1240 IF SOH$<>CHR$(1) OR SOH$<>CHR$(129) GOTO 1280
1250 IF RETRY>4 THEN STOP
1260 RETRY=RETRY+1:CHARAC$=INPUT$(1,#1):GOTO 1230
1280 ACK=1:GOSUB 2800

1300 REM 2.- File Directory Information
1305 REM
1310 LOCATE 5,55:PRINT "--> File Dir Info"
1350 GOSUB 2000
1360 IF NWORDS<>20 THEN ERROR 90

1400 REM 2.1.- Interpreta el File Dir Info
1405 REM
1410 ICONT=0
1420 FOR I=1 TO 160:BIT(I)=0:NEXT I
1430 FOR I=1 TO 20
1440 BYT=ASC(DAT$(I))
1450 REF=256
1460 FOR K=1 TO 8
1470 ICONT=ICONT+1
1475 REF=REF/2
1480 IF BYT>=REF THEN BIT(ICONT)=1:BYT=BYT-REF
1490 NEXT K
1495 NEXT I

1500 REM 2.1.1.- Filename
1505 REM
1510 NAM(1)=FNBYTE(23):NAM(2)=FNBYTE(29):NAM(3)=FNBYTE(35)
1515 NAM(4)=FNBYTE(43):NAM(5)=FNBYTE(49):NAM(6)=FNBYTE(55)

```



```

1517 NAM(7)=FNBYTE(63):NAM(8)=FNBYTE(69):NAM(9)=FNBYTE(75)
1520 FOR I=1 TO 9
1530     IF NAM(I)=0 GOTO 1540
1535     IF NAM(I)<32 THEN NAM(I)=NAM(I)+64
1540     NEXT I
1550 NAM$="":EXT$=""
1560 FOR I=1 TO 6
1570     IF NAM(I)<>0 THEN NAM$=NAM$+CHR$(NAM(I))
1575     NEXT I
1580 FOR I=7 TO 9
1590     IF NAM(I)<>0 THEN EXT$=EXT$+CHR$(NAM(I))
1595     NEXT I
1600 REM                                     -- Graba el Fil Dir Info
1605 REM
1610 FILE$=NAM$+"."+EXT$
1620 LOCATE 7,33:PRINT FILE$
1630 OPEN "O",#2,FILE$
1640 FOR I=1 TO NWORDS:PRINT #2,ASC(DAT$(I));:NEXT
1650 ACK=1:GOSUB 2800

1700 REM                                     3.- Data Block
1705 REM
1710 LOCATE 5,55:PRINT "-->   Data Block   "
1720 NBLOCK=0
1725 NBLOCK=NBLOCK+1:LOCATE 10,39:PRINT NBLOCK
1730 GOSUB 2000

1740 REM                                     3.1.- Desempaqueta los datos
1745 REM
1750 FOR I=1 TO NWORDS/5
1760     FOR K=1 TO 40:BIT(K)=0:NEXT K
1765     ICONT=0
1770     FOR K=1 TO 5
1775         REF=256
1780         BYT=ASC(DAT$(5*(I-1)+K))
1790         FOR J=1 TO 8
1800             ICONT=ICONT+1
1805             REF=REF/2
1810             IF BYT>REF THEN BIT(ICONT)=1:BYT=BYT-REF
1820             NEXT J
1825         NEXT K
1830         REF=1048576!
1835         BYTE1=0:BYTE2=0
1840         FOR K=1 TO 20
1845             REF=REF/2
1850             BYTE1=BYTE1+REF*BIT(K)
1855             BYTE2=BYTE2+REF*BIT(20+K)
1860             NEXT K
1870             IF BYTE1>524288! THEN BYTE1=BYTE1-1048576!
1875             IF BYTE2>524288! THEN BYTE2=BYTE2-1048576!
1880             PRINT #2,BYTE1:BYTE2:
1885             NEXT I
1890 ACK=1:GOSUB 2800
1895 IF MTC$=CHR$(3) GOTO 1900
1897 GOTO 1725

1900 REM                                     4.- Fin de Archivo
1905 REM
1910 CLOSE #2
1920 GOSUB 2000
1930 ACK=1:GOSUB 2800
1940 IF MTC$=CHR$(4) GOTO 1970
1950 LOCATE 7,32:PRINT "
1955 LOCATE 10,38:PRINT "
1960 GOTO 1300

```

```

1970 REM
1975 REM
1980 GOTO 300

2000 REM *****
2005 REM * Subrutina para Lectura de Mensajes *
2007 REM *****
2009 REM
2010 REM
2015 REM
2020 SOH$=INPUT$(1,1)
2025 MTC$=INPUT$(1,1)
2030 DBC$=INPUT$(1,1)
2035 HCS$=INPUT$(1,1)

2040 MSG$=""
2050 IF SOH$<>CHR$(1) AND SOH$<>CHR$(129) THEN MSG$="Start Of Header inválido"
2060 IF MTC$=CHR$(21) THEN MSG$="- NAK - enviado por el Nicolet"
2065 IF ASC(DBC$)>255 THEN MSG$="Data Byte Count inválido"
2070 CHECK=ASC(SOH$)+ASC(MTC$)+ASC(DBC$)
2075 IF CHECK<>ASC(HCS$) AND CHECK-128<>ASC(HCS$) AND CHECK-256<>ASC(HCS$)
    THEN MSG$="Header CheckSum erróneo"
2080 IF MSG$<>"" GOTO 2500
2100 REM
2105 REM
2110 IF DBC$=CHR$(0) THEN NWORDS=0:RETURN
2120 NWORDS=ASC(DBC$)
2130 FOR I=1 TO NWORDS:DAT$(I)=INPUT$(1,1):NEXT
2140 DCSH$=INPUT$(1,1):DCSL$=INPUT$(1,1)
2150 RETURN

2500 REM *****
2505 REM * Tratamiento de Errores de Transmisión *
2507 REM *****
2509 REM
2510 BEEP
2515 IF MSG$="" THEN MSG$="Error de transmisión no localizado"
2520 COLOR 15,4,0
2530 LOCATE 14,10:PRINT " ===== ERRORES EN LA TRANSMISION ====="
2535 LOCATE 15,10:PRINT " "
2540 LOCATE 16,10:PRINT " "
2545 LOCATE 17,10:PRINT " "
2550 LOCATE 18,10:PRINT " A - Abortar R - Reintentar I - Ignorar"
2555 LOCATE 19,10:PRINT " "
2560 LOCATE 16,INT((80-LEN(MSG$))/2):PRINT MSG$
2570 COLOR 14,4,0
2580 LOCATE 18,19:PRINT "A":LOCATE 18,33:PRINT "R":LOCATE 18,50:PRINT "I"
2600 AS$=INKEY$:IF AS$="" GOTO 2600
2610 IF AS$<>CHR$(65) AND AS$<>CHR$(97) AND AS$<>CHR$(73) AND AS$<>CHR$(105)
    AND AS$<>CHR$(82) AND AS$<>CHR$(114) THEN BEEP:GOTO 2600
2620 REM
2622 REM
2625 COLOR 7,0,0
2630 FOR KK1=14 TO 19
2635 LOCATE KK1,10:FOR KK2=1 TO 60:PRINT " ";:NEXT KK2
2640 NEXT KK1
2650 IF AS$<>CHR$(65) AND AS$<>CHR$(97) GOTO 2670
2660 ACK=4:GOSUB 2800
2665 RETURN 300
2670 IF AS$<>CHR$(82) AND AS$<>CHR$(114) GOTO 2690

```

```

2680 IF MTC%<>CHR$(21) THEN ACK=0
2685 GOSUB 2800
2688 GOTO 2000
2690 IF A%=CHR$(73) OR A%=CHR$(105) GOTO 2100
2695 BEEP:PRINT "ERROR: Por aqui no puede pasar nunca":STOP

2800 REM *****
2805 REM * Subrutina para Envio de Mensajes *
2807 REM *****
2810 REM - ACK = 0 --> Reconocimiento Negativo: Petición reenvio mensaje
2815 REM - ACK = 1 --> Reconocimiento Positivo
2820 REM - ACK = 4 --> Solicitud de final de Transmisión
2830 IF ACK=0 THEN PRINT #1,CHR$(1);CHR$(21);CHR$(0);CHR$(22)
2840 IF ACK=1 THEN PRINT #1,CHR$(1);CHR$( 2);CHR$(0);CHR$( 3)
2850 IF ACK=4 THEN PRINT #1,CHR$(1);CHR$( 4);CHR$(0);CHR$( 5)
2860 RETURN

2900 REM *****
2905 REM * Subrutina para interrumpir la Transmisión *
2907 REM *****
2910 ACK=4:GOSUB 2800
2950 IF ERR<>0 THEN RESUME 2960
2960 RETURN 300

3000 REM *****
3005 REM * Subrutina de Tratamiento de Errores de Ejecución *
3007 REM *****
3009 REM
3010 REM 1.- Sin visualización: Ignora
3015 REM
3020 IF ERR=57 THEN RESUME NEXT
3030 IF ERR=69 THEN RESUME
3040 IF ERR= 5 THEN CLOSE:RESUME 1000
3100 REM 2.- Con visualización
3105 REM
3110 BEEP
3120 COLOR 15,4,0
3130 LOCATE 14,10:PRINT " ===== ERRORES DE EJECUCION ====="
3135 LOCATE 15,10:PRINT "
"
3140 LOCATE 16,10:PRINT "
"
3145 LOCATE 17,10:PRINT "
"
3150 LOCATE 18,10:PRINT "
"
3155 LOCATE 19,10:PRINT "
"
3160 COLOR 15,4,0
3200 REM 2.1.- Identificados
3205 REM 2.1.1.- Path not Found
3207 REM
3210 IF ERR<>76 GOTO 3250
3220 MSGERR$="Directorio no válido"
3230 GOSUB 4000
3240 RESUME 700
3250 REM 2.1.2.- Unidad A: o B: no preparada
3255 REM
3260 IF ERR<>71 GOTO 3300
3270 MSGERR$="Unidad "+LEFT$(PATH$,1)+" : no preparada"
3280 GOTO 4100
3300 REM 2.1.3.- Disk Write Protect
3305 REM
3310 IF ERR<>70 GOTO 3350
3320 MSGERR$="Diskette protegido contra escritura"

```

```

3350 GOTO 4100
3355 REM
3355 REM
3360 IF ERR<>61 GOTO 3400
3370 MSGERR$="No hay suficiente memoria en disco"
3380 GOSUB 4000
3390 ACK=4:GOSUB 2800
3395 RESUME 300
3400 REM
3405 REM

2.1.4.- Disk is Full

2.1.5.- ...

3800 REM
3805 REM
3810 IF ERR<>90 GOTO 3900
3820 MSGERR$="File Dir Info erróneo"
3825 LOCATE 14,10:PRINT " ===== ERRORES EN LA TRANSMISION ===== "
3830 GOSUB 4000
3840 ACK=4:GOSUB 2800
3845 RESUME 300

3900 REM
3905 REM
3910 MSGERR$="Error Irrecuperable nº "+STR$(ERR)+" en la línea "+STR$(ERL)
3920 GOSUB 4000
3930 RESUME 300
4000 REM ***** Subrutina 1 --> Errores No Corregibles
4005 REM
4010 LOCATE 16,INT((80-LEN(MSGERR$))/2):PRINT MSGERR$
4020 LOCATE 18,24:PRINT "Pulse una tecla para continuar ..."
4030 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 4030
4040 COLOR 7,0,0
4050 FOR KK1=14 TO 19
4055 LOCATE KK1,10:FOR KK2=1 TO 60:PRINT " ";:NEXT KK2
4060 NEXT KK1
4070 RETURN

4100 REM ***** Subrutina 2 --> Errores Corregibles
4105 REM
4110 LOCATE 16,INT((80-LEN(MSGERR$))/2):PRINT MSGERR$
4115 LOCATE 18,19:PRINT "A - Abortar R - Reintentar I - Ignorar"
4120 COLOR 15,4,0
4125 LOCATE 18,19:PRINT "A":LOCATE 18,33:PRINT "R":LOCATE 18,50:PRINT "I"
4130 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 4130
4135 IF A$<>CHR$(65) AND A$<>CHR$( 97) AND A$<>CHR$(82) AND A$<>CHR$(114)
AND A$<>CHR$(73) AND A$<>CHR$(105) THEN BEEP:GOTO 4130
4140 COLOR 7,0,0
4150 FOR KK1=14 TO 19
4155 LOCATE KK1,10:FOR KK2=1 TO 60:PRINT " ";:NEXT KK2
4160 NEXT KK1
4170 IF A$=CHR$(65) OR A$=CHR$( 97) THEN RESUME 300
4175 IF A$=CHR$(82) OR A$=CHR$(114) THEN RESUME
4180 IF A$=CHR$(73) OR A$=CHR$(105) THEN RESUME NEXT
4190 CLS:BEEP:PRINT "ERROR: Por aqui no puede pasar nunca ...":STOP

4500 REM
4505 REM *** Path inicial no encontrado ***
4507 REM
4510 CLS
4520 PRINT "No se encuentra el directorio C:\NICOLET"
4530 END

```

B) El programa FILPUT.

El programa FILGET permite transmitir archivos desde el PC hacia el Nicolet, los cuales recibirá éste a través de la rutina FILMOV. Los archivos enviados deben tener un formato compatible con la aplicación FTIR, para que puedan ser interpretados por ésta.

La estructura del programa es similar a la del programa anterior. Tanto la presentación, incluido el menú de opciones, como el tratamiento de errores que se lleva a cabo al final, son análogos a los del programa FILGET. Las diferencias se centran en el procedimiento para transmitir los archivos, en lugar de recibirlos:

- 1) En las líneas 1000-1095 se lee el 'File Dir Info', con información acerca de un archivo a transmitir.
- 2) En las líneas 1100-1147 se presenta en la pantalla información sobre el estado de la transmisión.
- 3) En las líneas 1150-1160 se configura la puerta de comunicaciones COM2 del PC a la velocidad seleccionada (por defecto se asigna una velocidad de transmisión de 2400 baudios por segundo), sin paridad y con 8 bits de datos más 1 de parada.
- 4) La transmisión comienza realmente en la línea 1200. En primer lugar se envía un mensaje de protocolo NICL (1200-1270). Seguidamente se transmite el 'File Dir Info' del archivo (1250-1270), y a continuación comienzan a transmitirse los puntos del interferograma o espectro en bloques de datos de hasta 255 palabras de 8 bits (1300- 1510), con el mismo formato con el que el Nicolet envía los datos. Para ello, previamente ha habido que empaquetar la información del archivo (1370-1490), agrupando cada dos puntos en grupos de 5 palabras de 8 bits.
- 5) Una vez completada la transmisión del archivo, se envía un mensaje que informa al Nicolet del final de ésta (1600-1680).
- 6) La subrutina de envío de mensajes se encuentra en las líneas 2000- 2280. En ella se realiza también el cálculo de los dos dígitos que permiten chequear la información transmitida (2020-2150), para asegurar que ésta se lleva a cabo libre de errores.
- 7) Tras cada bloque enviado, el Nicolet debe responder con un mensaje de reconocimiento. Este mensaje se recibe en las líneas 2300-2390. En caso de que se detecte algún error en la transmisión, la rutina 2500- 2695 informa al operador para que éste actúe de la forma más conveniente, permitiéndole reintentar el envío del bloque, ignorar el error, o bien interrumpir la transmisión.

```

10 REM *****
15 REM
20 REM - Programa: FILPUT Versión 2.2
25 REM
30 REM Objetivo: Recibir archivos desde el Nicolet via FILMOV.
35 REM
40 REM Autor: Alfonso del Olmo 17.MAY.89
45 REM
50 REM Revisiones:
51 REM - Ver 1.1 (31.MAY.89) --> Versión Monocromo
52 REM - Ver 2.0 (02.JUN.89) --> Versión Monocromo
53 REM - Ver 2.1 (31.MAY.90) --> Rutina 4500: C:\NICOLET no existe
54 REM - Ver 2.2 (03.DIC.91) --> Versión definitiva para la Tesis
55 REM
90 REM *****

100 REM *****
105 REM * INICIALIZACION DE VARIABLES
107 REM *****
110 DIM DAT(255),BIT(40),DIR$(1000)
120 DEFINT I-N
130 DEF FNBYTE(N)=32*BIT(N)+16*BIT(N+1)+8*BIT(N+2)+4*BIT(N+3)+2*BIT(N+4)
+BIT(N+5)
140 BAUD$="2400"
145 PATH$="C:\NICOLET\"
150 ON ERROR GOTO 4500
155 SHELL "C:":CHDIR "C:\NICOLET"
160 ON ERROR GOTO 3000

200 REM *****
205 REM * PRESENTACION
207 REM *****
210 COLOR 7,0,0:CLS:KEY OFF
215 COLOR 15,1,0
220 LOCATE 6,29:PRINT " "
222 LOCATE 7,29:PRINT " "
224 LOCATE 8,29:PRINT " FILPUT Ver 2.2 "
226 LOCATE 9,29:PRINT " "
228 LOCATE 10,29:PRINT " "
230 COLOR 11,0,0
235 LOCATE 13,15:PRINT "Programa para recibir transmitir ficheros al Nicolet"
240 COLOR 12,0,0
245 LOCATE 18,30:PRINT "(C) A. del Olmo, 1.989"
250 COLOR 14,0,0
255 LOCATE 22,26:PRINT "Pulse una tecla para comenzar ..."
260 AS=INKEY$:IF AS="" GOTO 260

300 CLOSE
305 FOR I=1 TO 10:KEY (I) OFF:NEXT I
310 COLOR 7,0,0:CLS
320 COLOR 15,1,0
330 PRINT "
332 PRINT "
335 PRINT "
340 COLOR 15,1,0:LOCATE 22,1
350 PRINT "
352 PRINT "
355 PRINT "
360 LOCATE 2,32:PRINT "FILPUT Ver 2.2"

```

```

365 LOCATE 23,14:PRINT "- Start          - Baud          - Path          - E...
370 COLOR 14,1,0
380 LOCATE 23,11:PRINT CHR$(17);"J":LOCATE 23,27:PRINT "F1":LOCATE 23,43
    :PRINT "F2":LOCATE 23,59:PRINT "F10"
390 COLOR 15,0,0:LOCATE 4,1:PRINT "PATH=";PATH$
395 COLOR 12,0,0:LOCATE 21,60:PRINT "Baud Rate=";BAUD$;" bps"

400 REM *****
405 REM *                               - Menu -                               *
407 REM *****
410 REM
411 REM          1. Return = Comienza la transmisión
412 REM          2. F1 =      Selección de velocidad de transmisión
414 REM          3. F2 =      Cambio de Directorio
416 REM          4. F10 =     Fin del programa
418 REM
420 ON KEY ( 1 ) GOSUB 600
430 ON KEY ( 2 ) GOSUB 700
435 ON KEY (10) GOSUB 900
440 KEY (10) ON
450 KEY (1) ON:KEY (2) ON

500 REM ***** Explora Teclado *****
505 REM
510 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 510
520 REM
525 REM
530 IF ASC(A$)=13 GOTO 1000
540 REM
550 BEEP:GOTO 510

600 REM
602 REM
605 KEY (1) OFF:KEY (2) OFF
610 COLOR 15,3,0
620 LOCATE 14,14:PRINT " ===== Velocidad de Transmisión ===== "
625 LOCATE 15,14:PRINT " "
630 LOCATE 16,14:PRINT "      1 - 75      2 - 150      3 - 300      4 - 600      "
635 LOCATE 17,14:PRINT "      5 - 1200    6 - 2400    7 - 4800    8 - 9600    "
640 LOCATE 18,14:PRINT " "
645 LOCATE 19,14:PRINT " ( Baudios por segundo ) "
650 COLOR 14,3,0
655 LOCATE 16,18:PRINT "1":LOCATE 16,30:PRINT "2":LOCATE 16,42:PRINT "3"
    :LOCATE 16,54:PRINT "4"
657 LOCATE 17,18:PRINT "5":LOCATE 17,30:PRINT "6":LOCATE 17,42:PRINT "7"
    :LOCATE 17,54:PRINT "8"
660 B$=INKEY$:IF B$="" GOTO 660
665 IF ASC(B$)=13 GOTO 675
667 IF ASC(B$)<49 OR ASC(B$)>56 THEN BEEP:GOTO 660
670 FAC=(75*2^(ASC(B$)-49)):BAUD$=STR$(FAC):BAUD$=RIGHT$(BAUD$,LEN(BAUD$)-1)
675 COLOR 7,0,0
680 FOR K=14 TO 19
685 LOCATE K,14:PRINT " "
687 NEXT K
690 COLOR 7,0,0:LOCATE 21,70:PRINT " "
692 COLOR 12,0,0:LOCATE 21,60:PRINT "Baud Rate=";BAUD$;" bps"
695 RETURN 450

700 REM
702 REM
705 KEY (1) OFF:KEY (2) OFF
720 COLOR 14,7,0:LOCATE 4,1:PRINT "PATH=";PATH$
725 LOCATE 4,6:INPUT " ",P$
730 IF P$="" GOTO 750
735 IF MID$(P$,2,1)<>" " THEN BEEP:GOTO 720

```

```

740 IF RIGHT$(P$,1) <> CHR$(92) THEN P$=P$+CHR$(92)
745 PATH$=P$
750 COLOR 15,0,0
752 LOCATE 4,1:FOR I=1 TO 80:PRINT " ";:NEXT
755 LOCATE 4,1:PRINT "PATH=";PATH$
760 SHELL LEFT$(PATH$,2)
765 IF LEN(PATH$)>3 THEN CHDIR LEFT$(PATH$,LEN(PATH$)-1)
770 RETURN 450

900 REM
902 REM
910 COLOR 7,0,0:CLS
920 ON ERROR GOTO 0
930 END

4.- F10 = Exit

1000 REM *****
1005 REM * Comienza la Transmisión *
1007 REM *****
1010 KEY (1) OFF:KEY (2) OFF
1015 ON KEY (10) GOSUB 2900
1020 COLOR 15,1,0:LOCATE 23,11:PRINT " - Terminar
"
1025 COLOR 14,1,0:LOCATE 23,34:PRINT "F10"
1030 COLOR 7,0,0:LOCATE 7,10:PRINT "Nombre del Archivo a Transmitir:
"
1040 COLOR 15,0,0:LOCATE 7,43:INPUT "",FILE$
1050 OPEN "I",#2,FILE$
1060 REM ***** Lee Archivo a Transmitir *****
1065 REM
1070 REM 1.- File Dir Info
1075 FOR I=1 TO 20:INPUT #2,DAT(I):NEXT I
1080 REM 1.1.- Número de bloques completos (255 palabras) a transmitir
1085 BLKS=DAT(15)*352*2.5/255:NBLKS=INT(BLKS)
1090 REM 1.2.- Número de palabras en el último bloque
1095 RESTO=DAT(15)*352*2.5-INT(BLKS)*255:NWDLB=RESTO

1100 REM *****
1105 REM * Comienza la Transmisión *
1107 REM *****
1110 COLOR 7,0,0
1120 LOCATE 7,10:PRINT "Transmitiendo el Archivo
"
1125 LOCATE 10,10:PRINT "Número de Bloques transmitidos: de "
1130 COLOR 15,0,0
1140 LOCATE 7,36:PRINT FILE$
1145 LOCATE 10,43:PRINT "0 "
1147 LOCATE 10,52:PRINT NBLKS+1
1150 UNIT$="COM2:"+BAUD$+"",N,8,1,RS,CS,DS"
1160 OPEN UNIT$ AS #1

1200 REM 1.- Protocolo
1205 REM
1210 LOCATE 5,55:PRINT "--> Protocolo "
1220 NWORDS=0:MTC$=CHR$(2):GOSUB 2000

1250 REM 2.- File Dir Info
1255 REM
1260 LOCATE 5,55:PRINT "--> File Dir Info"
1270 NWORDS=20:MTC$=CHR$(194):GOSUB 2000

1300 REM 3.- Data Block
1305 REM
1310 LOCATE 5,55:PRINT "--> Data Block "
1315 NWORDS=255:MTC$=CHR$(2)
1320 FOR NBLOCK=1 TO NBLKS+1

```



```

1325 LOCATE 10,42:PRINT NBLOCK
1330 IF NBLOCK=NBKLS+1 THEN NWORDS=NWDLB:MTC%=CHR$(3)
1340 FOR I=1 TO NWORDS:DAT(I)=0:NEXT I
1350 REM -- Lee dos datos como palabras de 20-bits
1360 FOR I=1 TO NWORDS/5
1370 INPUT #2,BYTE1,BYTE2
1380 IF BYTE1<0 THEN BYTE1=BYTE1+1048576!
1385 IF BYTE2<0 THEN BYTE2=BYTE2+1048576!
1390 FOR K=1 TO 40:BIT(K)=0:NEXT K
1400 REF=1048576!
1410 FOR J=1 TO 20
1420 REF=REF/2
1430 IF BYTE1>=REF THEN BIT(J)=1:BYTE1=BYTE1-REF
1435 IF BYTE2>=REF THEN BIT(J+20)=1:BYTE2=BYTE2-REF
1440 NEXT J
1450 REM -- Empaqueta los 40 bits en 5 palabras de 8-bits
1455 REF=256
1460 FOR J=1 TO 8
1465 REF=REF/2
1470 FOR K=1 TO 5
1480 INDIC=5*(J-1)+K
1485 DAT(INDIC)=DAT(INDIC)+REF*BIT(8*(K-1)+J)
1490 NEXT K,J,I
1500 GOSUB 2000
1510 NEXT NBLOCK

1600 REM *****
1605 REM * Fin de la Transmisión *
1607 REM *****
1610 CLOSE #2
1620 REM -- Pausa de 5 sg. para que el Nicolet grave el archivo en disco
1630 TCERO=TIMER
1635 IF TIMER<TCERO+5 GOTO 1635
1650 REM Fin de la Transmisión
1655 REM
1660 NWORDS=0:MTC%=CHR$(4):GOSUB 2000
1680 GOTO 300

2000 REM *****
2005 REM * Subrutina para enviar mensajes al Nicolet *
2007 REM *****
2010 IF NWORDS=0 GOTO 2200
2020 REM 1.- Calcula el Data Block Binary Checksum
2025 REM
2030 CHECK=0
2035 FOR I=1 TO 16:BIT(I)=0:NEXT I
2040 FOR I=1 TO NWORDS:CHECK=CHECK+DAT(I):NEXT I
2050 HBYTE=0:LBYTE=0
2055 REF=65536!
2060 FOR I=1 TO 16
2065 REF=REF/2
2070 IF CHECK<REF GOTO 2090
2080 BIT(17-I)=1
2085 CHECK=CHECK-REF
2090 NEXT I
2100 REF=1
2110 FOR I=1 TO 8
2120 LBYTE=LBYTE+BIT(I)*REF
2125 HBYTE=HBYTE+BIT(I+8)*REF
2130 REF=2*REF
2140 NEXT I
2150 DCSH%=CHR$(HBYTE):DCSL%=CHR$(LBYTE)
2200 REM 2.- Envía mensaje
2205 REM
2210 SCH%=CHR$(1)

```

```

2220 DBC%=CHR$(NWORDS)
2230 COD=ASC(MTC%)+NWORDS+1
2235 IF COD>255 THEN COD=COD-256:GOTO 2235
2240 HCS%=CHR$(COD)
2250 PRINT #1,SOH%;MTC%;DBC%;HCS%;

2260 IF NWORDS=0 GOTO 2300
2270   FOR I=1 TO NWORDS:PRINT #1,CHR$(DAT(I));:NEXT I
2280   PRINT #1,DCSH%;DCSL%;
2300 REM                                     3.- Recibe Respuesta de reconocimiento
2305 REM
2310 RSOH%=INPUT$(1,#1)
2315 RMTC%=INPUT$(1,#1)
2320 RDBC%=INPUT$(1,#1)
2325 RHCS%=INPUT$(1,#1)

2350 IF RSOH%<>CHR$(1) AND RSOH%<>CHR$(129) THEN MSG%="Start of Header erróneo"
2355 IF RMTC%<>CHR$(21) THEN MSG%="Reconocimiento negativo enviado por Nicolet"
2360 IF RMTC%<>CHR$(2) THEN MSG%="Message Type Code inválido"
2365 IF RDBC%<>CHR$(0) THEN MSG%="Data Byte Count inválido"
2370 IF RHCS%<>CHR$(3) AND RHCS%<>CHR$(131) THEN MSG%="Header CheckSum erróneo"
2380 IF MSG%<>"" GOTO 2500
2390 RETURN

2500 REM *****
2505 REM *                               Tratamiento de Errores de Transmisión                               *
2507 REM *****
2509 REM
2510 BEEP
2515 IF MSG%="" THEN MSG%="Error de transmisión no localizado"
2520 COLOR 15,4,0
2530 LOCATE 14,10:PRINT " ===== ERRORES EN LA TRANSMISION ====="
2535 LOCATE 15,10:PRINT " "
2540 LOCATE 16,10:PRINT " "
2545 LOCATE 17,10:PRINT " ."
2550 LOCATE 18,10:PRINT "          A - Abortar   R - Reintentar   I - Ignorar"
2555 LOCATE 19,10:PRINT " "
2560 LOCATE 16,INT((80-LEN(MSG%))/2):PRINT MSG%
2570 COLOR 14,4,0
2580 LOCATE 18,19:PRINT "A":LOCATE 18,33:PRINT "R":LOCATE 18,50:PRINT "I"
2600 A%=INKEY$:IF A%="" GOTO 2600
2610 IF A%<>CHR$(65) AND A%<>CHR$(97) AND A%<>CHR$(73) AND A%<>CHR$(105)
   AND A%<>CHR$(82) AND A%<>CHR$(114) THEN BEEP:GOTO 2600
2620 COLOR 7,0,0
2630 FOR KK1=14 TO 19
2635 LOCATE KK1,10:FOR KK2=1 TO 60:PRINT " ";:NEXT KK2
2640 NEXT KK1
2650 IF A%<>CHR$(65) AND A%<>CHR$(97) GOTO 2670
2660   PRINT #1,CHR$(1);CHR$(4);CHR$(0);CHR$(5)
2665   RETURN 300
2670 IF A%<>CHR$(82) AND A%<>CHR$(114) GOTO 2690
2680   IF RMTC%=CHR$(21) THEN GOTO 2200
2685   PRINT #1,CHR$(1);CHR$(21);CHR$(0);CHR$(22):GOTO 2300
2690 IF A%=CHR$(73) OR A%=CHR$(105) GOTO 2390
2695 BEEP:PRINT "ERROR: Por aqui no puede pasar nunca":STOP

2900 REM *****
2905 REM *                               Subrutina para interrumpir la Transmisión                               *
2907 REM *****

```

```

2910 NWORDS=0:MFC%=CHR$(4:
2950 IF ERR=0 THEN RESUME 2960
2960 RETURN 300

3000 REM *****
3005 REM * Subrutina de Tratamiento de Errores de Ejecucion *
3007 REM *****
3009 REM
3010 REM 1.- Sin visualizacion: Ignora
3015 REM
3020 IF ERR=57 THEN RESUME NEXT
3030 IF ERR=69 THEN RESUME
3040 IF ERR= 5 THEN CLOSE:RESUME 1000
3100 REM 2.- Con visualización
3105 REM
3110 BEEP
3120 COLOR 15,4,0
3130 LOCATE 14,10:PRINT " ===== ERRORES DE EJECUCION =====
"
3135 LOCATE 15,10:PRINT "
"
3140 LOCATE 16,10:PRINT "
"
3145 LOCATE 17,10:PRINT "
"
3150 LOCATE 18,10:PRINT "
"
3155 LOCATE 19,10:PRINT "
"
3160 COLOR 15,4,0
3200 REM 2.1.- Identificados
3205 REM 2.1.1.- Path not Found
3207 REM
3210 IF ERR<>76 GOTO 3250
3220 MSGERR$="Directorio no válido"
3230 GOSUB 4000
3240 RESUME 700
3250 REM 2.1.2.- Unidad A: o B: no preparada
3255 REM
3260 IF ERR<>71 GOTO 3300
3270 MSGERR$="Unidad A+LEFT$(PATH$,1)+" : no preparada"
3280 GOTO 4100
3300 REM 2.1.3.- File not Found
3305 REM
3310 IF ERR<>53 GOTO 3350
3320 MSGERR$="Archivo no encontrado"
3330 GOSUB 4000
3335 RESUME 300
3350 REM 2.1.4.- ...
3355 REM

3800 REM 2.2.- Errores de Usuario
3805 REM 2.1.1.- ...

3900 REM 2.3.- No Identificados
3905 REM
3910 MSGERR$="Error Irrecuperable nº "+STR$(ERR)+" en la línea "+STR$(ERL)
3920 GOSUB 4000
3930 RESUME 300
4000 REM ***** Subrutina 1 --> Errores No Corregibles
4005 REM
4010 LOCATE 16,INT((90-LEN(MSGERR$))/2):PRINT MSGERR$
4020 LOCATE 18,24:PRINT "Pulse una tecla para continuar ..."
4030 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 4030
4040 COLOR 7,0,0
4050 FOR KK1=14 TO 19

```

```

4055 LOCATE KK1,10:FOR KK2=1 TO 60:PRINT " ";:NEXT KK2
4060 NEXT KK1
4070 RETURN

4100 REM ***** Subrutina 2 --> Errores Corregibles
4105 REM
4110 LOCATE 16,INT((80-LEN(MSGERR$))/2):PRINT MSGERR$
4115 LOCATE 18,19:PRINT "A - Abortar   R - Reintentar   I - Ignorar"
4120 COLOR 15,4,0
4125 LOCATE 18,19:PRINT "A":LOCATE 18,33:PRINT "R":LOCATE 18,50:PRINT "I"
4130 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 4130
4135 IF A$<>CHR$(65) AND A$<>CHR$( 97) AND A$<>CHR$(82) AND A$<>CHR$(114)
    AND A$<>CHR$(73) AND A$<>CHR$(105) THEN BEEP:GOTO 4130
4140 COLOR 7,0,0
4150 FOR KK1=14 TO 19
4155 LOCATE KK1,10:FOR KK2=1 TO 60:PRINT " ";:NEXT KK2
4160 NEXT KK1
4170 IF A$=CHR$(65) OR A$=CHR$( 97) THEN RESUME 300
4175 IF A$=CHR$(82) OR A$=CHR$(114) THEN RESUME
4180 IF A$=CHR$(73) OR A$=CHR$(105) THEN RESUME NEXT
4190 CLS:BEEP:PRINT "ERROR: Por aquí no puede pasar nunca ...":STOP

4500 REM
4505 REM      *** Path inicial no encontrado ***
4507 REM
4510 CLS
4520 PRINT "No se encuentra el directorio C:\NICOLET"
4530 END

```


APENDICE V. El programa NIC-SC.

El programa NIC-SC permite convertir los archivos con formato Nicolet-FTIR, tal y como se han recibido en el PC mediante el programa FILGET, a un formato inteligible para la aplicación 'Spectra-Calc'. Dicho formato se muestra en la figura 3.17 y consiste en una serie de datos en código ASCII ordenados secuencialmente, que se compone de una pequeña cabecera con información relativa al número de puntos y a la resolución con que fué obtenido el interferograma o espectro, seguida por las abscisas de cada uno de los puntos que lo componen.

Este programa se ha desarrollado en lenguaje BASIC para PC, utilizando el compilador "Turbo BASIC" versión 1.1, de la casa Borland. Aunque este compilador no precisa la numeración de líneas, se ha mantenido ésta para que el programa sea compatible con cualquier intérprete de BASIC.

La estructura del programa se detalla a continuación:

- 1) Las líneas 10-390 corresponden a la presentación del programa y a la inicialización de variables.
- 2) Las líneas 400-495 presentan el menú de opciones:
 - Return = Comienza la conversión del archivo
 - F2 = Selección del subdirectorio de trabajo.
 - Esc = Final del programa
- 3) Las líneas 500-590 resuelven el cambio de directorio, mientras que las líneas 600-630 conducen al final del programa. Cuando el operador pulsa la tecla 'Return' en el menú de opciones, el flujo de programa salta a la línea 1000 para iniciar la conversión del archivo.
- 4) Las líneas 1000-1075 preguntan sobre el archivo que se desea convertir. En primer lugar se lee el 'File Dir Info' del archivo (1100-1110), grabado únicamente por si se pretende transmitir de nuevo el archivo al Nicolet. A continuación, en las líneas 1120-1185 se lee el primer bloque del archivo, que corresponde al FSB (File Status Block). En este bloque se encuentra toda la información referente a los parámetros experimentales con los que fué registrado el interferograma.
- 5) A continuación, en las líneas 1200-1260, se graba en un archivo de trabajo la cabecera del archivo en formato ASCII Spectra-Calc con la información obtenida del FSB.

- 6) Seguidamente, se leen todos los datos del archivo, se traducen del formato de punto flotante especial de Nicolet a formato ASCII y, una vez convertidos, se graban en el archivo Spectra-Calc (1300-1360).
- 7) Aunque el programa utiliza un archivo de trabajo temporal para realizar la conversión, el archivo de salida Spectra-Calc se graba con el mismo nombre que el de entrada (1400-1430), por lo que éste se perderá.
- 8) Las líneas 1440-1500 permiten retroceder al punto 4) para seleccionar un nuevo archivo a convertir.
- 9) Finalmente, la rutina 3000-4190 proporciona un tratamiento de errores de programa, algunos de los cuales tienen posibilidad de reintento.
Por último, las líneas 4500-4530 interrumpen el programa cuando no se encuentra el directorio inicial de trabajo C:\NICOLET.

```

10 REM*****
15 REM
20 REM      Programa:  NIC-SC   Versión 2.0
25 REM
30 REM      Objetivo:  Convertir Archivos en formato NICOLET a formato
35 REM                  ASCII Spectra-Calc.
40 REM
45 REM      Autor:      Alfonso del Olmo   17.JUN.89
50 REM
55 REM      Comentarios: Este programa destruye el archivo de entrada
60 REM                  (Nicolet) al generar el de salida (Spectra-Calc).
65 REM      Revisiones:
70 REM          - Ver 2.0 (10.DIC.91) --> Versión definitiva para la Tesis
75 REM
90 REM*****

100 REM
105 DEFINT I-N
110 DIM FSB(352),DIR$(500)
145 PATH$="C:\NICOLET\"
150 ON ERROR GOTO 4500
155 SHELL "C:":CHDIR "\NICOLET"
160 ON ERROR GOTO 3000

300 REM
305 FOR I=1 TO 10:KEY (I) OFF:NEXT I          - Presenta Pantalla inicial
310 COLOR 7,0,0:CLS
315 CLOSE
320 COLOR 15,1,0
330 PRINT "
332 PRINT " | ";
335 PRINT " | ";
340 COLOR 15,1,0:LOCATE 22,1
350 PRINT "
352 PRINT " | ";
355 PRINT " | ";
360 LOCATE 2,31:PRINT "CONV-NIC   Ver 2.0"
365 LOCATE 23,17:PRINT "- Start          - Path          - Exit"
370 COLOR 14,1,0
380 LOCATE 23,14:PRINT CHR$(17);"Y":LOCATE 23,34:PRINT "F2":LOCATE 23,54:PRINT
Esc"
390 COLOR 15,0,0:LOCATE 4,1:PRINT "PATH=";PATH$

400 REM *****
405 REM *          - Menú -
407 REM *****
410 REM
420 REM
430 ON KEY (2) GOSUB 500
440 KEY (2) ON
450 REM
455 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 450
460 REM
465 IF ASC(A$)=27 GOTO 600
470 REM
475 IF ASC(A$)=13 GOTO 1000
490 REM
495 BEEP:GOTO 450

1.- F2 = Cambio de Directorio
-- Explora el Teclado ...
2.- Escape = Fin del programa
3.- Return = Comienzo del programa
4.- Error

```



```

500 REM ***** F2 = Cambio de directorio *****
502 REM
505 KEY (2) OFF
510 COLOR 14,7,0:LOCATE 4,1:PRINT "PATH=";PATH$
515 LOCATE 4,6:INPUT "",P$
520 IF P$="" THEN P$=PATH$:GOTO 550
530 IF MID$(P$,2,1)<>" ":" THEN BEEP:GOTO 510
540 IF RIGHT$(P$,1)<>CHR$(92) THEN P$=P$+CHR$(92)
550 COLOR 15,0,0
560 LOCATE 4,1:PRINT "
      "
565 LOCATE 4,1:PRINT "PATH=";P$
570 SHELL LEFT$(P$,2)
575 IF LEN(P$)>3 THEN CHDIR LEFT$(P$,LEN(P$)-1)
580 PATH$=P$
590 RETURN 440

600 REM ***** Esc = Fin del Programa *****
605 REM
610 COLOR 7,0,0:CLS
620 ON ERROR GOTO 0
630 END

1000 REM *****
1005 REM *           Lee el Archivo a transformar           *
1007 REM *****
1010 KEY (2) OFF
1020 COLOR 7,0,0:LOCATE 7,10:PRINT "Nombre del Archivo a Transformar :
      "
1030 COLOR 15,0,0:LOCATE 7,45:INPUT "",FILE$
1040 IF FILE$="" THEN FILE$="NONAME":ERROR 53
1050 OPEN "I",#1,FILE$
1060 LOCATE 7,10:PRINT " ";
1065 COLOR 7,0,0:PRINT "Transformando ";
1070 COLOR 15,0,0:PRINT FILE$;
1075 COLOR 7,0,0:PRINT " a formato SPECTRA-CALC "

1100 REM           1.- Lee el File Dir Info
1105 REM
1110 FOR I=1 TO 20:INPUT #1,FSB(I):NEXT I

1120 REM           2.- Lee el File Status Block
1125 REM
1130 FOR I=1 TO 352:INPUT #1,FSB(I):NEXT I
1140 IF FSB(2)<>342225! THEN ERROR 100
1150 REM           2.1.- Interpreta el FSB.
1155 REM
1160 NDP=FSB(16)*256
1165 SSP=FSB(17)
1170 ESP=FSB( 6)
1175 SCL=1
1180 IF FSB(8)=0 THEN SCL=320:TYPEX=4:TYPEY=1
1185 IF FSB(9)=0 THEN SCL=100

1200 REM           3.- Convierte en fichero ASCII Spectra-Calc
1205 REM           3.1.- Cabecera
1207 REM
1210 OPEN "O",#2,"WORKFILE.TMP"
1220 PRINT #2,NDP
1230 FXF=0 :PRINT #2,FXF
1235 LXF=NDP:PRINT #2,LXF
1240 PRINT #2,TYPEX
1245 PRINT #2,TYPEY
1250 RES=0.0625 * (262144/NDP) / (SSP/2)
1260 PRINT #2,RES

```

```

1300 REM                                     3.2.- Bloque de datos
1305
1310 FOR I=1 TO NDP
1320 INPUT #1,DAT
1330 VALUE=SCL#DAT#2^(ESP-19)
1340 PRINT #2,VALUE
1350 NEXT I
1360 CLOSE

1400 REM                                     4.- Graba Archivo Spectra-Calc
1405 REM
1410 KILL FILE$
1420 MNDT$="ren workfile.tmp "+FILE$
1430 SHELL MNDT$
1440 BEEP
1450 COLOR 10,0,0
1460 LOCATE 18,21:PRINT "Desea convertir otro archivo (S/N) ? "
1465 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 1465
1470 LOCATE 18,21:PRINT " "
1480 IF A$="S" OR A$="s" GOTO 1000
1485 IF A$="N" OR A$="n" GOTO 600
1490 BEEP:GOTO 1450
1500 STOP

3000 REM *****
3005 REM * Subrutina de Tratamiento de Errores de Ejecución *
3007 REM *****
3009 REM
3010 REM                                     1.- Sin visualización: Ignora
3015 REM
3020 IF ERR=57 THEN RESUME NEXT
3030 IF ERR=69 THEN RESUME
3040 IF ERR= 5 THEN CLOSE:RESUME 1000
3100 REM                                     2.- Con visualización
3105 REM
3110 BEEP
3120 COLOR 15,4,0
3130 LOCATE 14,10:PRINT "
"----- ERRORES DE EJECUCION -----"
3135 LOCATE 15,10:PRINT " "
3140 LOCATE 16,10:PRINT " "
3145 LOCATE 17,10:PRINT " "
3150 LOCATE 18,10:PRINT " "
3155 LOCATE 19,10:PRINT " "
3160 COLOR 15,4,0
3200 REM                                     2.1.- Identificados
3205 REM                                     2.1.1.- Path not Found
3207 REM
3210 IF ERR<>76 GOTO 3250
3220 MSGERR$="Directorio no válido"
3230 GOSUB 4000
3240 RESUME 300
3250 REM                                     2.1.2.- Unidad A: o B: no preparada
3255 REM
3260 IF ERR<>71 GOTO 3300
3270 MSGERR$="Unidad "+LEFT$(PATH$,1)+" : no preparada"
3280 GOTO 4100
3300 REM                                     2.1.3.- Disk Write Protect
3305 REM
3310 IF ERR<>70 GOTO 3350
3320 MSGERR$="Diskette protegido contra escritura"

```

```

3330 GOTO 4100
3350 REM                                     2.1.4.- Disk is Full
3355 REM
3360 IF ERR<>61 GOTO 3400
3370 MSGERR$="No hay suficiente memoria en disco"
3380 GOSUB 4000
3395 RESUME 300
3400 REM                                     2.1.5.- File not Found
3410 IF ERR<>53 GOTO 3450
3420 MSGERR$="El Archivo '"+FILE$+"' no existe"
3430 GOSUB 4000
3440 RESUME 300
3450 REM                                     2.1.6.- ...
3455 REM
3800 REM                                     2.2.- Errores de Usuario
3810 REM                                     2.2.1.- File non-IGM
3820 IF ERR<>100 GOTO 3900
3870 MSGERR$="El archivo '"+FILE$+"' no es un archivo Nicolet"
3875 GOSUB 4000
3880 RESUME 300
3900 REM                                     2.3.- No Identificados
3905 REM
3910 MSGERR$="Error Irrecuperable n° "+STR$(ERR)+" en la línea "+STR$(ERL)
3920 GOSUB 4000
3930 RESUME 300
4000 REM ***** Subrutina 1 --> Errores No Corregibles
4005 REM
4010 LOCATE 16,INT((80-LEN(MSGERR$))/2):PRINT MSGERR$
4020 LOCATE 18,24:PRINT "Pulse una tecla para continuar ..."
4030 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 4030
4040 COLOR 7,0,0
4050 FOR KK1=14 TO 19
4055 LOCATE KK1,10:FOR KK2=1 TO 60:PRINT " ";:NEXT KK2
4060 NEXT KK1
4070 RETURN

4100 REM ***** Subrutina 2 --> Errores Corregibles
4105 REM
4110 LOCATE 16,INT((80-LEN(MSGERR$))/2):PRINT MSGERR$
4115 LOCATE 18,19:PRINT "A - Abortar   R - Reintentar   I - Ignorar"
4120 COLOR 15,4,0
4125 LOCATE 18,19:PRINT "A":LOCATE 18,33:PRINT "R":LOCATE 18,50:PRINT "I"
4130 A$=INKEY$:IF A$="" GOTO 4130
4135 IF A$<>CHR$(65) AND A$<>CHR$( 97) AND A$<>CHR$(82) AND A$<>CHR$(114) AND
A$<>CHR$(73) AND A$<>CHR$(105) THEN BEEP:GOTO 4130
4140 COLOR 7,0,0
4150 FOR KK1=14 TO 19
4155 LOCATE KK1,10:FOR KK2=1 TO 60:PRINT " ";:NEXT KK2
4160 NEXT KK1
4170 IF A$=CHR$(65) OR A$=CHR$( 97) THEN CLS:END
4175 IF A$=CHR$(82) OR A$=CHR$(114) THEN RESUME
4180 IF A$=CHR$(73) OR A$=CHR$(105) THEN RESUME NEXT
4190 CLS:BEEP:PRINT "ERROR: Por aquí no puede pasar nunca ...":STOP

4500 REM *** Directorio inicial no encontrado ***
4505 REM
4510 CLS
4520 PRINT "No se encuentra el directorio C:\NICOLET"
4530 END

```

APENDICE VI. El programa ETALON.

El programa ETALON.AB permite truncar una región del interferograma con el fin de eliminar los efectos etalón en el espectro transformado.

El programa, desarrollado en el lenguaje Array-BASIC de Spectra-Calc funciona de forma similar al comando 'SLG' del Nicolet. La diferencia estriba en que en este caso el operador puede seleccionar sobre la pantalla dos puntos cualesquiera del intervalo de interferograma representado (no es necesario que sean los puntos límites). El programa generará una línea recta entre estos dos puntos, truncando las oscilaciones del interferograma.

```

*****
*                                     *
*                               ETALON *
*                                     *
*   Programa para eliminar los Efectos Etalon de un Interferograma. *
*                                     *
*   Actua de forma similar al comando 'SLG' del NICOLET: trunca los IGM's *
*   generando una linea recta entre los dos puntos extremos del intervalo *
*   seleccionado. *
*   Funciona tambien con cualquier tipo de archivos, aunque no sean IGM's. *
*                                     *
*   Este programa no modifica el archivo en disco. *
*                                     *
*                               (C) Alfonso del Olmo (1989). *
*                                     *
*****

free
pauseoff
printline 24
print "Seleccione el intervalo a truncar y pulse 'RETURN':"
print "F9 = Extremo Inferior   -   F10 = Extremo Superior  "
pointer cx,cy,lx,rx

le=index(#s(lx))
re=index(#s(rx))
np=npts(#s)
dim temp(np)
temp=#s
npr=abs(le-re)
fillbeg temp(le)
fillinc (temp(re)-temp(le))/npr
temp(le,re)=fill(temp(le,re))
#s=temp
end

```


APENDICE VII. El programa FT-ICLAS.

Para calcular la Transformada de Fourier del interferograma y obtener el espectro, se ha desarrollado en el lenguaje Array-BASIC de Spectra- Calc el programa FT-ICLAS.AB.

El programa comienza realizando una validación: debe existir un fichero activo sobre el cual se va a calcular la Transformada de Fourier y dicho fichero debe ser un interferograma.

Puesto que la instrucción 'compute' de Array Basic para calcular la Transformada de Fourier de un fichero sólo permite utilizar una función de apodización triangular, el programa realiza previamente la apodización multiplicando el interferograma por la función de Happ- Genzel. Para ello es preciso determinar previamente el punto de diferencia de caminos ópticos nula (ZPD). Este punto debe estar situado entre los 128 primeros puntos ya que, en caso contrario, la instrucción 'compute' dará lugar a un error. Por este motivo el programa incluye también una validación del punto ZPD.

Una vez que se ha multiplicado todo el interferograma por la función de apodización, se lleva a cabo el cálculo de la Transformada de Fourier sin apodizar (función caja). El número de puntos que se utiliza en el cálculo es el doble de los que tiene el interferograma original, lo que permite un llenado de ceros con el mismo número de puntos que el interferograma.

A continuación, el programa procede a transformar el eje de abcisas en una escala en cm^{-1} , para lo cual hay que conocer el ancho de banda del interferómetro que, como se ha visto, viene dado por el cociente entre la frecuencia del láser de He-Ne de referencia y el valor del parámetro del Nicolet SSP. El valor de este parámetro se obtiene a partir de la resolución y del número de puntos del interferograma. Aunque la resolución es un dato que contiene el propio archivo (de hecho se muestra en la pantalla cuando se representa el espectro), todos los intentos que se han realizado para obtener este valor leyéndolo directamente en el archivo dejaron el PC bloqueado. Por este motivo, el programa debe preguntar al operador por el valor de la resolución del espectro. Con este dato se establecen los límites del ancho de banda del espectro.

Finalmente se ha incluido una pequeña rutina que permite corregir el eje de abcisas y colocar la escala real de frecuencias, que normalmente aparece doblada por efecto del *aliasing*. Para ello, el programa debe conocer alguna de las frecuencias reales del intervalo en cuestión, por lo que interroga al operador en este sentido.

```

.....
*
*                               FT-ICLAS
*
* Programa para calcular la Transformada de Fourier de un IGM del NICOLET
*
*                               (C) Alfonso del Olmo (1990).
*
.....
* ***** Subrutina de Validacion de Datos *****
*
*                               - Comprueba que hay Fichero Activo (#s)
*
* free
* pauseon
* if getsfile() <> 0 goto 1
*   printhue 8,6,1:beep
*   print "No hay ningun Fichero activo !!! - Pulse una tecla."
*   end
*
*                               - Comprueba que el Fichero activo es un IGM
1  if getytype()=1 goto 2
*   printhue 8,6,1:beep
*   print "El Fichero activo no es un IGM !! - Pulse una tecla."
*   end
*
* ***** Subrutina de Apodizacion: Funcion de Happ-Genzel *****
2  pauseoff
*   print "Calculando el punto de ZPD ... "
*
*   ndp = npts(#s)           - Calcula NDP
*   x=0.0:ymax=0.0E+00       - Calcula el punto de ZPD
*   for i=1 to ndp/2
*     if abs (#s(i))>ymax then ymax=#s(i) : zpd=i
*   next i
*
*                               - Comprueba que el punto ZPD >128
*   if zpd>128 and zpd<ndp/2 goto 3
*   printhue 8,6,1:beep
*   print "IGM no valido: El punto ZPD esta en posicion incorrecta";
*   pauseon
*   print " - Pulse una tecla.":zpd
*   end
*
*                               - Funcion de Apodizacion de Happ-Genzel
3  print "Calculando la Funcion de Apodizacion ... "
*
*   pi=3.141592654 : halfpi = pi/2
*   for i=0 to ndp
*     #s(i) = #s(i) * ( 0.54 + 0.46*cos(halfpi*abs(i-zpd)/(ndp-zpd)) )
*   next i
*
* ***** Subrutina para calcular la Transformada de Fourier *****
4  print "Calculando la Transformada de Fourier ..."
*
*   compute #s,-1           - Calcula la FFT del IGM con:
*                               * No Apodization (Boxcar)
*                               * Zero Filling: NTP = 2 * NDP
*
*   setytype 0:setxtype 1   - Cambia el Filetype

```

```

***** Subrutina para Transformar el eje X *****
5      print "Transformando el eje X ..."

          - Introduce la Resolucion
      pauseon
      beep
6      input "Cual es el valor de la Resolucion ? ",res
          - Valida el dato
      if res=0.062 then res=0.0625
      if res=.0625 or res=.125 or res=.25 or res=.5 or res=1 goto 7
      beep
      print "Valor de Resolucion no valido. - Pulse una tecla."
      goto 6
      pauseoff

7      ssp = 32768/(res*ndp)          - Calcula SSP
      lastx=15798.002/ssp            - Calcula los limites del eje X.
      setffp 0,lastx

      setleft 0,getflp()             - Establece limites para el Display.
      beep
      see                            - Muestra Espectro. Autoescala eje Y.

***** Subrutina para construir el eje de frecuencia reales *****
      input "Introducir una frecuencia cualquiera del intervalo ",frec

      if frec<31596.004 goto 11
      printhue 8,6,1:beep
      print "PRESS ANY KEY - Frecuencia demasiado grande"
      stop

          - Calculo del intervalo de frecuencias reale
11      I=1:S=-1
      firstx=0.0
12      lastx=15798.002*I/ssp
      S=-S
      if frec<lastx goto 15
      I=I+1
      firstx=lastx
      goto 12

15      if S<0 then reverse #s
      setffp firstx,lastx
      setleft getffp,getflp

***** Final: Graba espectro en disco *****
      onerror 9000
      savespc
      onerror -1
      end

***** Subrutina para Tratamiento de errores *****
9000    printhue 8,6,1 : beep
      print "Error de grabacion. Espacio insuficiente en disco ?"
      pauseon
      print " - Pulse una tecla."
      end

```


APENDICE VIII. El programa CLORO.BAS

```

1 REM          CALCULO DEL ESPECTRO DEL CLORO
2 REM
3 REM          0<=v'<=6   --->   0<=v'<=29
4 REM          7<=v'<=27   --->   0<=v'<=11
5 REM
6 REM          El fichero de salida *****.DAT tiene el formato adecuado
7 REM          para ser leído por el programa Spectra-Calc.
8 REM

10 DEFINT J,V,Q
20 DIM FREQ(5000),INTENS(5000)
30 DIM Q(28,30)
50 CLS : KEY OFF : COLOR 14,0,0

100 PRINT "OPCIONES"
110 PRINT "======"
115 COLOR 10,0,0
120 LOCATE 4,25 : PRINT "35Cl - 35Cl..... S"
125 LOCATE 5,25 : PRINT "35Cl - 37Cl..... S"
130 LOCATE 6,25 : PRINT "37Cl - 37Cl..... S"
140 COLOR 12,0,0
150 LOCATE 9,13 : PRINT "v' mínimo = 0          v' máximo = 10"
155 LOCATE 10,13 : PRINT "v' mínimo = 0          v' máximo = 10"
160 LOCATE 11,13 : PRINT "J mínimo = 0          J máximo = 50"
165 LOCATE 13,8 : PRINT "Presión (torr) = 100      Temperatura (k) = 300"
170 COLOR 11,0,0
180 LOCATE 16,9 : PRINT "Intervalo de frecuencias (cm-1) : 15800 - 15900"
185 LOCATE 18,14 : PRINT "- Con que resolución ? 0.06 cm-1"
190 LOCATE 20,9 : PRINT "- Nombre del fichero de salida (sin extensión) ?"
195 COLOR 10,0,0
200 LOCATE 4,44 : INPUT "",C55% : IF C55%="" THEN C55% = "S"
205 LOCATE 5,44 : INPUT "",C57% : IF C57%="" THEN C57% = "S"
207 LOCATE 6,44 : INPUT "",C77% : IF C77%="" THEN C77% = "S"
210 COLOR 12,0,0
220 LOCATE 9,28 : INPUT "",VLWMIN : LOCATE 9,53 : INPUT "",As
222 IF As="" THEN VLWMAX = 10 : GOTO 230
225 VLWMAX = VAL (As)
230 LOCATE 10,28 : INPUT "",VUPMIN : LOCATE 10,53 : INPUT "",As
232 IF As="" THEN VUPMAX = 10 : GOTO 240
235 VUPMAX = VAL (As)
240 LOCATE 11,28 : INPUT "",JMIN : LOCATE 11,53 : INPUT "",As
242 IF As="" THEN JMAX = 50 : GOTO 250
245 JMAX = VAL (As)
250 LOCATE 13,27 : INPUT "",PRES : IF PRES=0 THEN PRES = 100
260 LOCATE 13,58 : INPUT "",T : IF T=0 THEN T = 300
265 COLOR 11,0,0
270 LOCATE 16,45 : INPUT "",As
272 IF As="" THEN NUMIN = 15800 : GOTO 280
275 NUMIN = VAL (As)
280 LOCATE 16,55 : INPUT "",As
282 IF As="" THEN NUMAX = 15900 : GOTO 290
285 NUMAX = VAL (As)
290 LOCATE 18,40 : INPUT "",As
292 IF As="" THEN RES = .06 : GOTO 300
295 RES = VAL (As)
300 LOCATE 20,58 : INPUT "",FILES$
310 FILES$ = FILES$ + ".asp"
320 NPOINT = INT ((NUMAX-NUMIN)/RES)
330 IF NPOINT <= 5000 GOTO 380
340 CLS: COLOR 30,0,0 : LOCATE 8,30 : PRINT "WARNING"
345 COLOR 11,0,0
350 LOCATE 11,14 : PRINT "Número de puntos excesivo"
355 LOCATE 13,14 : PRINT "Disminuir resolución o intervalo de frecuencias"
360 COLOR 14,0,0
365 LOCATE 21,17 : PRINT "Pulse una tecla para volver a empezar..."
370 IF INKEYS="" THEN GOTO 370

```

```

375 CLS : GOTO 100
380 COLOR 14,0,0 : LOCATE 23,21 : PRINT "Pulse una tecla para continuar..."
385 IF INKEY%="" THEN GOTO 385

500 REM                                Presentación
505 REM
510 CLS
515 COLOR 11,0,0
520 LOCATE 4,55 : PRINT "======"
530 LOCATE 8,30 : B$ = " v'      v"+CHR$(34) : PRINT B$
535 LOCATE 9,30 : PRINT "====  ====="
550 LOCATE 10,10 : PRINT "Banda en proceso :"
560 LOCATE 13,10 : PRINT "Número total de bandas = 0"
580 COLOR 14,0,0 : LOCATE 23,20 : PRINT "Inicializando variables ..."

1000 REM                                INICIALIZACION DE VARIABLES
1005 REM
1010 BOLTZ = 6.626176E-27 * 2.9979E+10 / ( 1.380662E-16 * T )
1020 SIGMA = .1 : HFWIDTH = INT (SIGMA/RES +.5)
1030 NTOT = 0
1040 ALTERN = 1
1050 JMINP = JMIN : IF JMIN=0 THEN JMINP = 1
1060 FREQ(1) = NUMIN : INTENS(1) = 0!
1070 FOR I=2 TO NPOINT
1075 FREQ(I) = FREQ(I-1) + RES : INTENS(I) = 0!
1080 NEXT I

1100 REM                                Factores de Franck-Condon para la transición J'=0 <-- J''=0
1105 REM                                Coxon. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 11,1365(1971)
1110 OPEN "I",#1,"FRANCON.DAT"
1120 VMAX = 29
1130 FOR I=0 TO 27
1140     IF I > 6 THEN VMAX = 11
1150     FOR J=0 TO VMAX
1160         INPUT #1, Q(I,J)
1170     NEXT J
1175 NEXT I
1180 CLOSE #1

1300 REM                                Distribución según opciones
1305 REM
1307 LOCATE 23,20 : PRINT "
1310 IF C55%="N" OR C55%="n" THEN GOTO 1350
1315 LOCATE 3,55 : PRINT "35C1 - 35C1"
1320 ISTEP = "35 - 35"
1330 RO = 1! : ABUND = 57.05
1335 ALTERN = -1
1340 GOSUB 2000
1350 IF C57%="N" OR C57%="n" THEN GOTO 1400
1355 LOCATE 3,55 : PRINT "35C1 - 37C1"
1360 ISTEP = "35 - 37"
1370 RO = .986393923# : ABUND = 36.96
1380 ALTERN = 0
1390 GOSUB 2000
1400 IF C77%="N" OR C77%="n" THEN GOTO 1500
1405 LOCATE 3,55 : PRINT "37C1 - 37C1"
1410 ISTEP = "37 - 37"
1420 RO = .972597525# : ABUND = 5.99
1430 ALTERN = -1
1440 GOSUB 2000

```

```

1500 REM          FICHERO DE SALIDA DE RESULTADOS
1505 REM
1510 TYPEX=L:TYPEY=0
1520 OPEN "O",#1,FILES
1530 PRINT #1,NPOINT:PRINT #1,NUMIN:PRINT #1,NUMAX
1535 PRINT #1,TYPEX:PRINT #1,TYPEY:PRINT #1,RES
1550 FOR I=1 TO NPOINT
1560 PRINT #1,INTENS(I)
1570 NEXT I
1580 CLOSE #1

1600 REM          FINAL
1605 REM
1610 SOUND 500,5 : SOUND 700,5 : SOUND 950,5
1620 LOCATE 21,1
1630 STOP

2000 REM          CALCULO DE LA FUNCION DE PARTICION VIBRACIONAL
2005 REM
2010 PARTIZ = 0!
2020 W = .5
2030 GLOW = 559.72 * W * RO - 2.675 * W*W * RO*RO - .0067 * W^3 * RO^3
2050 SUM = 1!/ EXP ( GLOW*BOLTZ )
2060 IF SUM > PARTIZ/.000001 THEN PARTIZ = PARTIZ + SUM : W = W+1 : GOTO 2030
2100 REM Estado Fundamental: Clyne & Coxon. J.Mol.Spectrosc. 33,381(1970)
2105 REM
2110 FOR I=VLWMIN TO VLWMAX
2115 LOCATE 10,37 : PRINT I
2120 U = I + 1/2
2130 GLOW = 559.72 * U * RO - 2.675 * U*U * RO*RO - .0067 * U^3 * RO^3
2140 BLOW = .24399 * RO*RO - .00149 * U * RO^3 - .0000017 * U*U * RO^4
2150 DLOW = 1.85E-07 * RO^4
2190 IF I>6 THEN VMAX=11
2200 REM Estado Excitado: Coxon & Shanker. J.Mol.Spectrosc. 69,109(1978)
2205 REM
2210 FOR K=VUPMIN TO VUPMAX
2215 LOCATE 10,30 : PRINT K
2220 W = K + 1/2
2230 GUPP = 17817.673# + 255.38133# * W * RO - 4.588698 * W*W
      * RO*RO - .0387681 * W^3 * RO^3
2240 BUPP = .163133 * RO*RO - 2.41633E-03 * W * RO^3 - 5.6668E-05
      * W*W * RO^4
2250 DUPP = ( 2.365 * RO^4 + .225 * W * RO^5 + .015 * W*W * RO^6 )
      * .0000001
2260 NUCERO = GUPP - GLOW

2300 REM          RAMA R
2305 REM
2310 FOR J=JMIN TO JMAX
2320 FLOW = BLOW * J*(J+1) - DLOW * J*J*(J+1)*(J+1)
2325 FUPP = BUPP * (J+1)*(J+2) - DUPP * (J+1)*(J+1)*(J+2)*(J+2)
2330 NU = NUCERO + FUPP - FLOW
2340 IF NU < NUMIN THEN GOTO 2390
2345 IF NU > NUMAX THEN GOTO 2390
2350 INTNS = PRES * ABUND * (4-ALTERN^J) * NU * O(I,K)
      * BOLTZ/BLOW * 2*(J+1) / EXP (BOLTZ*(GLOW+FLOW))
      / PARTIZ
2360 GOSUB 3000
2370 NTOT = NTOT + 1
2380 LOCATE 13,34 : PRINT NTOT
2390 NEXT J

```

```

2400 REM                      RAMA P
2405 REM
2410      FOR J=JMINP TO JMAX
2420          FLOW = BLOW * J*(J+1) - DLOW * J*J*(J+1)*(J+1)
2425          FUPP = BUPP * (J-1)*J - DUPP * (J-1)*(J-1)*J*J
2430          NU = NUCERO + FUPP - FLOW
2440          IF NU < NUMIN THEN GOTO 2490
2445          IF NU > NUMAX THEN GOTO 2490
2450          INTNS = PRES * ABUND * (4-ALTERN^J) * NU * Q(I,K)
                      * BOLTZ/BLOW * 2*J / EXP (BOLTZ*(GLOW+FLOW))
                      / PARTIZ
2460          GOSUB 3000
2470          NTOT = NTOT + 1
2480          LOCATE 13,34 : PRINT NTOT
2490      NEXT J
2495      NEXT K
2497      NEXT I
2500 RETURN

```

```

3000 REM          INTRODUCER ENSANCHAMIENTO GAUSSIANO
3005 REM
3010 INDIC = INT ((NU - NUMIN)/RES)
3015 RESTO = NU - FREQ(INDIC)
3020 IF RESTO>RES/2! THEN INDIC = INDIC + 1
3030 NMIN = INDIC - 5*HFWDTH ; IF NMIN<1      THEN NMIN = 1
3040 NMAX = INDIC + 5*HFWDTH ; IF NMAX>NPOINT THEN NMAX = NPOINT
3050 FOR ICONT=NMIN TO NMAX
3060     EXPON = ((NU-FREQ(ICONT))/SIGMA)^2
3065     IF EXPON>60! THEN GOTO 3090
3080     INTENS(ICONT) = INTENS(ICONT) + INTNS / EXP (EXPON)
3090     NEXT ICONT
3095 RETURN

```

APENDICE IX. Esquema del generador de señales con retardo.

INTRODUCCION:

El generador TTL de pulsos y retardo es una herramienta fundamental cuando es necesario generar pulsos de duración variable, a partir de una señal de disparo dada. También incorpora un generador de onda cuadrada para ser utilizada como fuente de disparo, si no existe una exterior.

Consta de un generador-selector de disparo y dos unidades de retardo, que pueden trabajar en dos modos de funcionamiento, permitiendo controlar la duración del pulso de salida y su posición respecto al impulso de disparo.

La frecuencia de disparo y el tiempo de retardo es seleccionable de forma continua, dentro de márgenes muy amplios repartidos en diversos rangos. Además las unidades de retardo incorporan controles finos que permiten una selección cómoda y precisa del valor deseado.

ESPECIFICACIONES:

- Generales:

Alimentación: 220v AC 50 Hz
Consumo: 5 VA

- Sección de disparo:

Señal de disparo: TTL
Seleccionable: Flanco de subida/bajada.
Señal de disparo interior/exterior.

- Generador de disparo interior:

Margen de frecuencia: de 0,05 Hz a 500 KHz en cuatro rangos.

Rango	5 Hz	:	de 0,05 Hz	a	5 Hz
Rango	200 Hz	:	de 2 Hz	a	200 Hz
Rango	10 KHz	:	de 100 Hz	a	10 KHz
Rango	500 KHz	:	de 5 KHz	a	500 KHz

- Secciones de retardo:

Márgenes de retardo: de 650ns a 5s en 6 rangos

Rango	0,05 ms	:	de 650 ns	a	50 μ s
Rango	0,5 ms	:	de 2 μ s	a	500 μ s
Rango	5 ms	:	de 12 μ s	a	5 ms
Rango	50 ms	:	de 100 μ s	a	50 ms
Rango	500 ms	:	de 2 ms	a	500 ms
Rango	5 s	:	de 11 ms	a	5 s

Estos rangos son regulables de forma continua mediante dos controles grueso/fino que guardan la relación 10/1.

Señal de salida: TTL
Fan-out: 10
Tiempo de subida: 30 ns
Tiempo de bajada: 12 ns

INSTRUCCIONES DE MANEJO

El ajuste de la frecuencia de disparo en su caso, o los tiempos de las unidades de retardo, exige el empleo de un osciloscopio de doble canal. En el canal 1 se conectará la señal de disparo y en el canal 2 el impulso de salida.

El generador de pulsos y retardo permite dos modos de funcionamiento:

- Modo 1: La primera unidad de retardo, fija el tiempo desde el impulso de disparo hasta el inicio del impulso de salida. (t_1).

La segunda unidad de retardo, fija la duración del pulso (t_2).

- Modo 2: La primera unidad de retardo, fija el tiempo desde el impulso de disparo hasta el inicio del pulso de salida (t_1).

La segunda unidad de retardo, fija el tiempo desde el impulso de disparo hasta el final del pulso de salida (t_2).

Estos dos modos de funcionamiento quedan reflejados gráficamente en la Fig. 2.1.

Cada unidad de retardo está dotada de un sistema, que avisa mediante un indicador luminoso, cuando el tiempo de retardo es excesivo para la frecuencia de disparo elegida.

Este indicador se ilumina cuando llega un nuevo impulso de disparo, antes de terminar el tiempo de retardo generado por el impulso anterior. En esta situación, la señal de salida es nula.

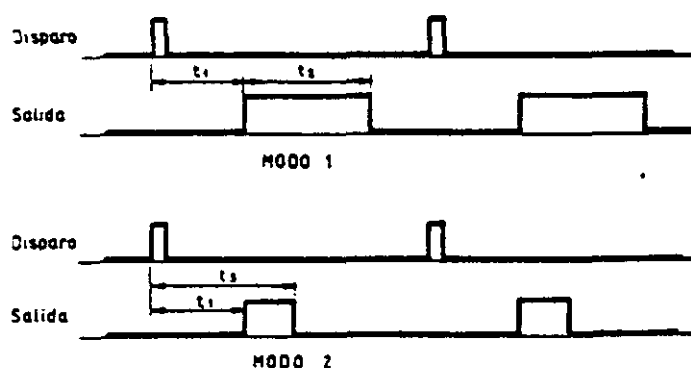


Fig. 2.1 Modos de funcionamiento de las unidades de retardo

DESCRIPCION DEL CIRCUITO

- Fuente de alimentación:

Consta de un transformador que reduce la tensión de red de 220 v a 7,5 v + 7,5 v, un rectificador vaivén, un condensador de filtro y un regulador integrado que estabiliza la tensión, a los 5 v necesarios para la alimentación del circuito.

- Oscilador-generador de disparo:

Es un generador de onda cuadrada que utiliza un circuito integrado del tipo 555, montado como multivibrador astable. Cuatro condensadores seleccionables mediante un conmutador, permite elegir el rango de frecuencia deseado; dentro de cada rango, la frecuencia se puede variar de forma continua mediante un potenciómetro.

- Unidades de retardo:

Constan básicamente de un multivibrador monoestable cada una. La constante de tiempo se selecciona conmutando seis condensadores que determinan el rango; un potenciómetro permite variar esa constante de tiempo de forma continua, y otro de menor valor conectado en serie ofrece la posibilidad de un control "fino".

Ambos monoestables están incluidos en el circuito integrado 4528.

Los impulsos que disparan a los multivibradores, son seleccionados mediante un conmutador de disparo interior/exterior y son invertidos por una puerta OR-EXCLUSIVE. El conmutador de flanco positivo/negativo, selecciona estos impulsos ya invertidos o bien antes de pasar por el inversor, para entregarlos a las entradas de disparo de los monoestables que actúan con los flancos de subida.

Otra puerta OR-EXCLUSIVE conectada a las salidas de ambos monoestables o bien solo al segundo (según el modo de funcionamiento), entrega los pulsos generados a la salida.

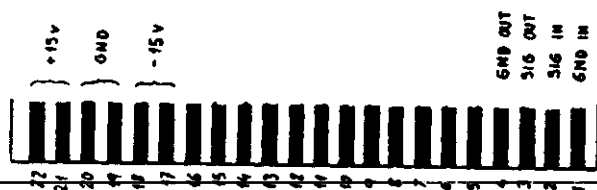
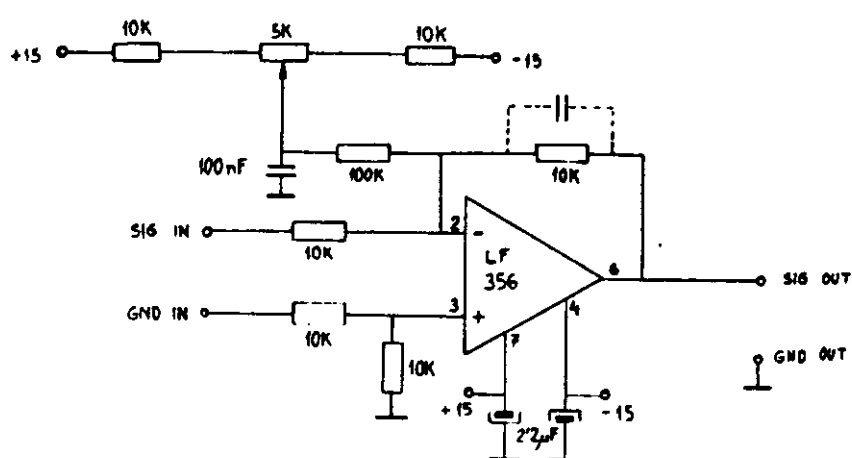
Dos FLIP-FLOPs, asociados cada uno de ellos a un monoestable, permiten indicar si el tiempo seleccionado es mayor que el transcurrido entre dos disparos consecutivos, encendiendo un diodo LED en el panel frontal.

Estos FLIP-FLOPs son reseteados cada vez que termina el pulso generado por el monoestable asociado, y su reloj está conectado al impulso de disparo. De esta forma, cuando llega el disparo nunca serán activados, a no ser que el pulso generado por el multivibrador aún no haya finalizado, en cuyo caso encenderá el LED de aviso correspondiente.



APENDICE X. Esquema del controlador DC BIAS ADDER

DC bias adder JR 12



Bibliografía

1. Referencias de Absorción Intracavidad.

1. L.A. Pakhomychева, E.A. Sviridenkov, A.F. Suchkov, L.V. Titova and S.S. Churilov, *JETP Lett.* **12**, 43 (1970)
2. N.C. Peterson, M.J. Kurylo, W. Braun, A.M. Bass, and R.A. Keller, *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 746-750 (1971)
3. R.J. Thrash, H. von Weyssenhoff and J.S. Shirk, *J. Chem. Phys.* **55**, 4659-4660 (1971)
4. R.A. Keller, E.F. Zalewsky and N.C. Peterson, *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 319-326 (1972)
5. T.W. Hänsch, A.L. Shawlow and P.E. Toschek, *IEEE J. Quant. Electron.* **QE-8**, 802-804 (1972)
6. T.P. Belikova, E.A. Sviridenkov, A.F. Suchkov, L.V. Titova and S.S. Churilov, *Sov. Phys. JETP.* **35**, 1076-1079 (1972).
7. G.H. Atkinson, A.H. Laufer and M.J. Kurylo, *J. Chem. Phys.* **59**, 350-354 (1973)
8. H.W. Latz, H.F. Wyles and R.B. Green, *Anal. Chem.* **45**, 2405-2409 (1973)
9. R. Konjevic and N. Konjevic, *Spectrosc. Lett.* **6**, 177-181 (1973)
10. W. Brunner and H. Paul, *Opt. Commun.* **12**, 252-255 (1974)
11. W. Werncke, J. Klein, A. Lau, K. Lenz and G. Hunsalz, *Opt. Commun.* **11**, 159-163 (1974)
12. N. Konjevic and M. Kokovic, *Spectrosc Lett* **7**, 615-620 (1974)
13. G. Horlick and E.G. Coddington, *Anal. Chem.* **46**, 133-136 (1974)
14. P.C. Spiker Jr. and J.S. Shirk, *Anal. Chem.* **46**, 572-574 (1974)
15. R.B. Green and H.W. Latz, *Spectrosc. Lett.* **7**, 419-430 (1974)
16. N. Djeu, *J. Chem. Phys.* **60**, 4109-4115 (1974)
17. V.M. Baev, V.Ya. Gulov, T.A. Sviridenkov and M.P. Frolov, *Sov. J. Quant. Electron* **5**, 724-726 (1975)
18. E.N. Antonov, V.G. Koloshnikov and V.R. Mironenko, *Opt. Commun.* **15**, 99-103 (1975)
19. E.N. Antonov, V.G. Koloshnikov and V.R. Mironenko, *Sov. J. Quantum. Electron.* **5**, 105 (1975)
20. H. Schröder, H.J. Neusser and E.W. Schlag, *Opt. Commun.* **14**, 395-400 (1975).
21. H.K. Holt, *Phys. Rev. A* **11**, 625-629 (1975)
22. K. Tohma, *Opt. Commun.* **15**, 17-19 (1975)
23. S. Datta, R.W. Anderson and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **63**, 5503-5505 (1975)
24. J.P. Reilly and G.C. Pimentel, *Appl. Opt.* **15**, 2372-2377 (1976)
25. B.I. Stepanov, A.N. Rubinov and M.V. Belokon, *Appl. Spectrosc.* **24**, 293-300 (1976)
26. G. Stella, J. Gelfand and W.H. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **39**, 146-149 (1976)
27. H.K. Holt, *Phys. Rev. A* **14**, 1901-1902 (1976)
28. K. Tohma, *J. Appl. Phys.* **47**, 1422-1425 (1976)
29. I.F. Silvera and F. Tommasini, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 136-140 (1976)
30. R.G. Bray, W. Henke, S.K. Liu, K.V. Reddy and M.J. Berry, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 213-218 (1977)
31. G.H. Atkinson and T.N. Heimlich, *J. Chem. Phys.* **66**, 5005-5012 (1977)
32. N. Konievic, M. Orlov and M. Trtica, *Spectrosc. Lett.* **10**, 311-317 (1977)
33. K. Chen, I.C. Khoo, L.E. Steenhoek and E.S. Yeung, *Opt. Commun.* **23**, 90-94 (1977)
34. M. Maeda, F. Ishitsuka, M. Matsumoto and Y. Miyazoe, *Appl. Opt.* **16**, 403-406 (1977)
35. V.M. Baev, T.P. Belikova, E.A. Sviridenkov and A.F. Suchkov, *Sov. Phys. JETP.* **47**, 21-29 (1978)

36. J.P. Reilly, J.H. Clark, C.B. Moore and G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **69**, 4381-4394 (1978)
37. V.R. Mironenko and I. Pack, *Sov. J. Quant. Electron.* **8**, 1394-1396 (1978)
38. W. Brunner and H. Paul, *Opt. Quant. Electron.* **10**, 139-151 (1978)
39. J. Kowalski, R. Neumann, H. Suhr, K. Winkler and G. Putlitz, *Z. Physik A* **287**, 247-253 (1978)
40. K. Chen, L.E. Steenhoek and E.S. Yeung, *Chem. Phys. Lett.* **59**, 222-225 (1978)
41. D. Dangoise, A. Deldalle and P. Glorieux, *J. Chem. Phys.* **69**, 5201-5202 (1978)
42. J.H. Clark, C.B. Moore and J.P. Reilly, *Int. Chem. Kinet.* **10**, 427-431 (1978)
43. V.S. Burakov, P. Ya Misakov, P.A. Naumenkov, S.V. Nechaev and S.N. Raikov, *J. Appl. Spectrosc.* **28**, 285 (1978)
44. S.J. Harris, *J. Chem. Phys.* **71**, 4001-4004 (1979)
45. R.B. Bray and M.J. Berry, *J. Chem. Phys.* **71**, 4909-4922 (1979)
46. F. Crescenzi and J.S. Shirk, *Opt. Commun.* **29**, 311-316 (1979)
47. R.J. Gill and G.H. Atkinson, *Chem. Phys. Lett.* **64**, 426-430 (1979)
48. J.P. Hohimer and P.J. Hargis Jr., *Anal. Chem.* **51**, 930-932 (1979)
49. E.N. Antonov, E.B. Berik and V.G. Koloshnikov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **22**, 45-54 (1979)
50. C.P. Hemenway, T.G. Lindeman and J.R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **70**, 3560-3561 (1979)
51. W. Radloff and H.H. Ritze, *Appl. Phys.* **20**, 247 (1979)
52. W.T. Hill III, R.A. Abreu, T.W. Hänsch and A.L. Schawlow, *Opt. Commun.* **32**, 96-100 (1980)
53. G.O. Brink, *Opt. Commun.* **32**, 123-128 (1980)
54. P. Kumar, G.O. Brink, S. Spence and H.S. Lakharaju, *Opt. Commun.* **32**, 129-132 (1980)
55. D. Dangoise and P. Glorieux, *Opt. Commun.* **32**, 246-250 (1980)
56. Y.I. Khanin, A.G. Kagan, V.P. Novikov, M.A. Novikov, I.N. Polushnik and A.I. Shcherbakov, *Opt. Commun.* **32**, 456-458 (1980)
57. V.R. Mironenko and V.I. Yudson, *Opt. Commun.* **34**, 397-403 (1980)
58. W. Radloff and H.H. Ritze, *Opt. Commun.* **35**, 203-208 (1980)
59. J.S. Shirk, T.D. Harris and J.W. Mitchell, *Anal. Chem.* **52**, 1701-1705 (1980)
60. T.D. Harris and J.W. Mitchell, *Anal. Chem.* **52**, 1706-1708 (1980)
61. J.M. Ramsey and W.B. Whitten, *Anal. Chem.* **52**, 2192-2195 (1980)
62. V.M. Baev, T.P. Belikova, S.A. Kovalenko, E.A. Sviridenkov and A.F. Suchkov, *Sov. J. Quantum Electron.* **10**, 517-519 (1980)
63. A. Le Floch, R. Le Naour, J.M. Lenormand and J.P. Taché, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 544-547 (1980)
64. W.H. Smith and J. Gelfand, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **24**, 15-17 (1980)
65. V.S. Burakov, *Appl. Spectrosc.* **35**, 843-854 (1981)
66. S.J. Harris and A.M. Weiner, *J. Chem. Phys.* **74**, 3673-3679 (1981)
67. V.M. Baev, H. Schröder and P.E. Toschek, *Opt. Commun.* **36**, 57-62 (1981)
68. V.M. Baev, G. Gaida, H. Schröder and P.E. Toschek, *Opt. Commun.* **38**, 309-313 (1981)
69. T.D. Harris and A.M. Williams, *Anal. Chem.* **53**, 1727-1728 (1981)
70. O.M. Sarkisov and T.A. Sviridenkov, *Appl. Spectrosc.* **35**, 1184-1191 (1981)
71. L.R. Lewellen and G.O. Brink, *Opt. Commun.* **39**, 159-162 (1981)
72. S.J. Harris and A.M. Weiner, *Opt. Lett.* **6**, 142-144 (1981)

73. S.J. Harris and A.M. Weiner, *Opt. Lett.* **6**, 434-436 (1981)
74. G.O. Brink and S.M. Heider, *Opt. Lett.* **6**, 366-368 (1981)
75. E.F. Zalewski, R.A. Keller and C.T. Apel, *Appl. Opt.* **20**, 1584-1587 (1981)
76. F. Stoeckel, M.A. Melieres and M. Chenevier, *J. Chem. Phys.* **76**, 2191-2195 (1982)
77. S.J. Harris, *Opt. Lett.* **7**, 497-499 (1982)
78. V.R. Mironenko and V.I. Yudson, *Opt. Commun.* **41**, 126-130 (1982)
79. E.N. Antonov, P.S. Antsyferov, A.A. Kachanov and V.G. Koloshnikov, *Opt. Commun.* **41**, 131-134 (1982)
80. Y.H. Meyer and M.N. Nenchev, *Opt. Commun.* **41**, 292-294 (1982)
81. V.S. Burakov, V.N. Verenik, V.A. Malashonok, P.A. Naumenkov, S.V. Nechaev and R.A. Puko, *J. Appl. Spectrosc.* **37**, 869 (1982)
82. A.A. Mak, O.A. Orlov, and V.I. Ustyugov, *Sov. J. Quantum Electron.* **12**, 1574 (1982)
83. E. Arimondo and T. Oka, *Phys. Rev. A* **26**, 1494-1504 (1982)
84. T. Oka, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **307**, 591 (1982)
85. M. Chenevier, M.A. Melieres and F. Stoeckel, *Opt. Commun.* **45**, 385-391 (1983)
86. E.N. Antonov, A.A. Kachanov, V.R. Mironenko and T.V. Plakhotnik, *Opt. Commun.* **46**, 126-130 (1983)
87. A.A. Kachanov and T.V. Plakhotnik, *Opt. Commun.* **47**, 257-261 (1983)
88. R.A. Keller, N.S. Nogar and D.S. Bomse, *Appl. Opt.* **22**, 3331-3333 (1983)
89. T.D. Harris, *Laser Intracavity-Enhanced Spectroscopy*, en *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, D.S. Kliger (ed.). Academic, New York (1983)
90. G.O. Brink, *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 295-299 (1984)
91. N. Ioli, A. Moretti, G. Moruzzi, P. Roselli and F. Strumia, *J. Mol. Spectrosc.* **105**, 284-298 (1984)
92. S.J. Harris, *Appl. Opt.* **23**, 1311-1318 (1984)
93. H. Atmanspacher, H. Scheingraber and R. Vidal, *Phys. Rev. A* **32**, 254-267 (1985)
94. M.A. Melieres, M. Chenevier and F. Stoeckel, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **33**, 337-345 (1985)
95. F. Stoeckel and G.H. Atkinson, *Appl. Opt.* **24**, 3591-3597 (1985)
96. W.T. Hill III, T.W. Hänsch and A.L. Schawlow, *Appl. Opt.* **24**, 3718-3724 (1985)
97. F. Stoeckel, M.D. Schuh, N. Goldstein and G.H. Atkinson, *Chem. Phys.* **95**, 135-144 (1985)
98. A. Campargue and F. Stoeckel, *J. Chem. Phys.* **85**, 1220-1227 (1986)
99. H. Atmanspacher, H. Scheingraber and C.R. Vidal, *Phys. Rev. A*, **33**, 1052-1059 (1986)
100. H. Atmanspacher and H. Scheingraber, *Phys. Rev. A* **34**, 253-263 (1986)
101. H. Schröder, K. Schultz and P.E. Toschek, *Opt. Commun.* **60**, 159-165 (1986)
102. C.D. Tran, *Anal. Chem.* **58**, 1714-1716 (1986)
103. A. Campargue, F. Stoeckel, M. Chenevier and H. Ben Kraiem, *J. Chem. Phys.* **87**, 5598-5605 (1987)
104. W.D. Brobst and J.E. Allen Jr., *Appl. Opt.* **26**, 3663-3670 (1987)
105. H. Atmanspacher, H. Scheingraber and V.M. Baev, *Phys. Rev. A* **35**, 142-153 (1987)
106. A. Campargue, H. ben Kraiem, M. Chenevier and F. Stoeckel, *Journal de Physique* **48**, C7/743-745 (1987)
107. V.M. Baev, A. Weiler and P.E. Toschek, *Journal de Physique* **48**, C7/701-706 (1987)
108. W.T. Hill III and A.L. Schawlow, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 745-748 (1988)

109. V.M. Baev, K.J. Boller and P.E. Toschek, *Opt. Commun.* **66**, 225-230 (1988)
110. D.C. Shannon and J.G. Eden, *J. Chem. Phys.* **89**, 6644-6652 (1988)
111. D.C. Miller, J.J. O'Brien and G.H. Atkinson, *J. Appl. Phys.* **65**, 2645-2651 (1989)
112. Ben Kraiem, A. Campargue, M. Chenevier and F. Stoeckel, *J. Chem Phys.* **91**, 2148 (1989)
113. A. Campargue, F. Stoeckel and M. Chenevier, *Spectrochim. Acta Rev.* **13**, 69-88 (1990)
114. A. del Olmo, C. Domingo, J.M. Orza and D. Bermejo, *J. Mol. Spectrosc.* **145**, 323-330 (1991)
115. C. Domingo, A. del Olmo, R. Escribano, D. Bermejo and J.M. Orza, *J. Chem. Phys.* **96**, 972-975 (1992)

2. Referencias de Transformada de Fourier.

116. H. Happ and L. Genzel. *Infrared Physics* **1**, 39 (1961)
117. J.W. Cooley and J.W. Tukey. *Math. Comput.* **19**, 297 (1965)
118. R.J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. Academic Press, New York (1972)
119. D.C. Champeney, *Fourier Transform and their Physical Applications en Techniques of Physics*, G.K.T. Conn and K.R. Coleman (eds.). Academic Press, London (1.973).
120. P.R. Griffiths *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York(1975)
121. J. W. Cooper, *Data Handling in Fourier Transform Spectroscopy*, en P.R. Griffiths (ed.), *Transform Techniques in Chemistry*. Heyden, New York (1978)
122. J. Chamberlain: *The principles of Interferometric Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Bath (1.979)
123. G. Gelachvili, *Distortions in Fourier Spectra and Diagnosis en Spectrometric Techniques* Vol 2, G.A. Vanasse (ed.). Academic Press, New York (1981)
124. Nicolet Instrument Corp., *Theory of FT-IR* (Manual No. 269-721901). Madison Wisconsin (1982)
125. D. Bermejo y A. del Olmo, *Espectroscopía por Transformada de Fourier en el Visible en Curso de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier*, R. Escribano (ed.). SEDO, Madrid (1989)

3. Referencias del O₂.

126. G.H. Dieke and H.D. Babcock, *Proc. Natl. Acad. Sci. (US)*, **13**, 670-678 (1927)
127. R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* **32**, 880-887 (1928)
128. H.D. Babcock, *Proc. Natl. Acad. Sci. (US)*, **15**, 471-477 (1929)
129. R. Schlapp, *Phys. Rev.* **51**, 342 (1937)
130. H.D. Babcock and L. Herzberg, *Astrophys. J.* **108**, 167-190 (1.948)
131. D.Q. Wark and D.M. Mercer, *Appl Opt.* **4**, 839-845 (1965)
132. J.K.G. Watson, *Can. J. Phys.* **46**, 1637-1643 (1968)
133. J.H. Miller, R.W. Boese and L.P. Giver, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **9**, 1507-1517 (1969)

134. D.E. Burch and D.A. Gryvnak, *Appl. Opt.* **8**, 1493-1499 (1969)
135. P.H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 423-520 (1972)
136. D.L. Albritton, W.J. Harrop and A.L. Schmeltekopf, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 103-118 (1973)
137. L.P. Giver, R.W. Boese and J. H. Miller *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **14**, 793-802 (1974)
138. J.H. Miller, L.P. Giver and R.W. Boese, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **16**, 595-598 (1976)

4. Referencias del CHD₃.

139. G. Tarrago and J. Dupre-Maquaire, *J. Mol. Spectrosc.* **96**, 170-174 (1982)
140. G.J. Scherer, K.K. Lehmann and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **81**, 5319-5325 (1984)
141. J.W. Perry, D.J. Moll, A. Kuppermann and A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **82**, 1195-1211 (1985)

5. Referencias del Cl₂.

142. A. Elliot, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **127**, 638-657 (1930)
143. R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* **57**, 500-515 (1940)
144. Y.V. Rao and P. Venkateswarlu, *J. Mol. Spectrosc.* **9**, 173-190 (1962)
145. W.G. Richards and R.F. Barrow, *Proc. Chem. Soc.* 297 (1962)
146. A.E. Douglas, CHR. KN. Moller and B.P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **41**, 1174-1192 (1963)
147. M.A.A. Clyne and J.A. Coxon, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 381-406 (1970)
148. J.A. Coxon, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **11**, 1355-1364 (1971)
149. A.E. Douglas and A.R. Hoy, *Can. J. Phys.* **33**, 1965-1975 (1975)
150. J.A. Coxon and R. Shanker, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 109-122 (1978)
151. M.A.A. Clyne and I.S. McDermid, *J. Chem. Soc. Faraday II* **74**, 1935-1946 (1978)
152. M.A.A. Clyne and I.S. McDermid, *J. Chem. Soc. Faraday II* **75**, 1677-1691 (1979)
153. J.A. Coxon, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, 264-282 (1980)
154. E. Martinez, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **15**, 401-405 (1986)
155. G. Gouédard, N. Billy, B. Girard and J. Vigué, *Can. J. Phys.* **66**, 721-723 (1988)

6. Referencias varios.

156. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*. Van Nostrand, New York (1945)
157. Alfons Klemenc. *Die Behandlung und Reindstellung von Gasen*. Springer-Verlag, Wien (1948)
158. J. Evans, *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 229 (1949)
159. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. Pergamon, Oxford (1964)
160. Siegman, *Introduction to Lasers and Masers*. Mc Graw Hill (1971)
161. Runge and Rosenberg, *IEEE J. Quantum Electron.* **8**, 910 (1972)
162. G.R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, 2nd ed. Holt, Rinehart and Winston, New York (1975)
163. H.M. Crosswhite *J. Res Natl. Bur. Std. US* **79A**, 17 (1975)
164. H. Straw and S. Walker, *Molecular quantum numbers of diatomic molecules en Spectroscopy* Vol 3, B.P. Straughan and S. Walker (eds.). Chapman and Hall, London (1976)
165. W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*. Springer, Berlin (1981)
166. H. Haken, *Laser Theory*. North Holland, Amsterdam (1983)
167. A. Costela, *Láseres de colorantes orgánicos en Láseres*, J.M. Orza (ed.). CSIC, Madrid (1986)
168. J.L. Domenech, *Tesis Doctoral*, UCM (1989)
169. Agradecemos al Instituto de Optica Daza Valdés del CSIC la elaboración de las ventanas en cuña.
170. Agradecemos a C. Roig la preparación de la muestra de $^{37}\text{Cl}_2$.

Publicaciones

Fourier transform intracavity laser absorption spectra of the $6\nu_1$ band of CHD_3

C. Domingo, A. del Olmo, R. Escribano, D. Bermejo, and J. M. Orza

Instituto de Estructura de la Materia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Serrano 123 28006 Madrid, Spain

(Received 26 July 1991; accepted 8 October 1991)

Absorption spectra in the $16\,100\text{--}16\,320\text{ cm}^{-1}$ region have been recorded for gaseous CHD_3 at room temperature with 0.12 cm^{-1} resolution using a Fourier transform intracavity laser absorption technique. Two bands belonging to the $N=6$ polyad, $6_1(6\nu_1)$ and $6_2(5\nu_1 + 2\nu_2)$, were identified and a rotational analysis for 6_1 including transitions up to $J=13$, verified by means of ground-state combination differences, is reported. Comparison with rotational constants obtained from photoacoustic laser spectra at 77 K is discussed.

I. INTRODUCTION

The spectroscopy of high overtones of polyatomic molecules is one of today's fields of high interest, both as a probe for the local mode theory and as a tool to investigate molecular dynamics and, in particular, intramolecular vibrational distribution. The linewidth of the spectrum provides a clue to the type of molecular phenomena taking place in the sample: inhomogeneous structure is characteristic of spectra where the linewidth is basically Doppler, and the interpretation should be carried out in terms of the usual Fermi or Coriolis resonances. On the other hand, homogeneous structure is usually interpreted in terms of intramolecular vibrational relaxation and dephasing processes.

The isolated CH chromophore¹ is a selected example of this type of research, which has received considerable attention over the last few years.² In particular, spectra of high overtones of trideuterated methane CHD_3 have been recently investigated, both at high^{3,4} and medium resolution.⁵⁻⁷ We shall constrain ourselves here to the $N=6$ polyad, centered around $16\,000\text{ cm}^{-1}$. When sufficiently high resolution is employed, the rotational structure of the spectrum of this polyad can be resolved, which allows a rotational analysis to be attempted. This analysis is, however, very complicated due to the presence of several Coriolis or Fermi perturbations, as will be discussed later.

The leading bands for this polyad are the 6_1 band, assigned as $6\nu_1$ in the standard normal-mode terminology, and the 6_2 band, which corresponds to $5\nu_1 + 2\nu_2$. Perry *et al.*³ recorded the spectra of these bands at 0.5 cm^{-1} resolution using a pulsed photoacoustic set up. Scherer *et al.*⁴ studied these bands on a cooled gas sample (77 K) at Doppler limited resolution ($\sim 0.015\text{ cm}^{-1}$), using a single mode cw dye laser as a source and intracavity laser photoacoustic detection. They obtained a refined set of rovibrational constants (band origin, rotational constants, and quartic centrifugal distortion constants) for each band, from a least-squares analysis of 51 transitions for 6_1 and 36 transitions for 6_2 , including data up to $J=7$. They found that some of the data were perturbed for 6_1 and, consequently, the standard deviation of the fit was of the order of the experimental resolution only (0.02 cm^{-1}), whereas for 6_2 the fit proceeded satisfactorily yielding a sigma of 0.008 cm^{-1} . In the third

paper on these bands, Ben Kraiem *et al.*⁷ presented a rotational analysis of 6_2 recorded by means of an intracavity laser absorption technique, at 0.06 cm^{-1} resolution. They assigned over a hundred transitions and refined the corresponding rovibrational constants with an estimated standard deviation of 0.008 cm^{-1} .

In this paper we present a new study of the 6_1 and 6_2 bands of CHD_3 . We have recorded the spectra of these bands at 0.12 cm^{-1} resolution using a laser intracavity technique combined with Fourier transform (FT) detection. We have extended the range of observed transitions up to $J=13$. We have tried several models to analyze our data, together with selected high-resolution observations of Scherer *et al.*⁴

II. EXPERIMENTAL

In our Fourier transform intracavity laser absorption spectroscopy (FT-ICLAS) spectrometer,⁸ an Ar^+ laser (Spectra Physica, model 2020) is used to pump a Spectra Physica 375-B dye laser with a folded cavity of 38 cm length (L). A tuning wedge is used to produce a spectral bandwidth of $\sim 8\text{ cm}^{-1}$ full width at half maximum. The output coupler has been substituted by a high-reflectivity mirror and the portion of the laser beam reflected out by the tuning wedge is analyzed using a Nicolet 170-SX FT-IR spectrometer, extended to operate in the visible region. The highest unapodized resolution of the spectrometer is 0.06 cm^{-1} . A 10 cm long intracavity cell (l) with Brewster angle windows, contains the gas sample to be studied. As it is known⁹ for this technique, the generation time, t_g , between the start of the laser action and the detection of the absorption, monitors the equivalent absorption path length outside the cavity, l_m , through

$$l_m = \frac{l}{L} c t_g. \quad (1)$$

In our experiment we control t_g in the following way. The Ar^+ laser pumping the dye is intensity modulated, above and below the threshold of the dye, by means of a transverse gate electro-optical modulator (EOM), and the modulation is synchronized with the sampling of the interferogram. In this way the interferogram of the He-Ne reference laser of the FT apparatus, converted into a square wave,

provides the clock for sampling the interferogram of the dye laser and, conveniently phase delayed and amplified, also drives the EOM.

400 torr of CHD₃ (Merck, Sharp, and Dome) were placed in the intracavity cell. The generation time was 100 μ sec. Rhodamine 6G was used as a dye for recording the absorption spectra of the CHD₃ in the 16 100–16 320 cm^{-1} region.

Figure 1 shows, as an illustration, the spectrum of CHD₃ at room temperature in the region of the *Q* branch of the 6₁ band, with an unapodized resolution of 0.12 cm^{-1} . The figure presents four pieces of spectra of the region 16 218–16 234 cm^{-1} taken consecutively, and corresponding to slightly different emission frequencies of the dye laser. We normally followed this scheme of work which allows the measurement of absorption lines of the sample as an average of several independent observations. The experimental line position accuracy of our measurements is then of the order of 0.05 cm^{-1} .

These spectra correspond to the *Q*-branch region of the 6₁ component of the polyad. The strongest features are the

Q(*J*,*K* = *J*) lines, with *K* = *J* multiple of 3. The bottom trace is a computed simulation of this region carried out with the refined parameters of Table I. The flat background of the synthetic spectrum contrasts with the observations where the absorptions appear superimposed on the power curve of the dye laser. A few assignments are indicated on the calculated spectrum.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Our data for the 6₁ band coincide with those of Ben Kraiem *et al.*,⁷ these being obtained at a higher resolution than in our case, and will not be commented further. The 6₁ band corresponds to the 6th overtone of the CH stretch and therefore has *A*₁ symmetry in the *C*_{3v} point group which represents the CHD₃ molecule. Rovibrational energy levels can be expressed up to fourth-order approximation, assuming absence of perturbations, by the usual equation,

$$E(J,K) = \nu_0 + BJ(J+1) + (C-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4. \quad (2)$$

Using this expression and values for the ground-state parameters from Tarrago and Dupré-Maquaire,¹⁰ we have assigned over 100 lines of this band. With these data, and the higher-resolution data of Scherer *et al.*,⁴ we have tried to perform the refinement of the excited-state parameters. However, as noted earlier, some perturbations have been detected among the excited-state levels of this band, which could easily cause misassignments. To minimize the risk of polluting the results of the analysis through the use of wrongly assigned transitions, we have included in our fits only those data that could be checked by ground-state combination differences. For example, the pair of lines *P*(12,6) and *R*(10,6) have been used in the refinement, although their observed minus calculated deviation is $\delta = -0.045 \text{ cm}^{-1}$; the line *R*(9,8), for which $\delta = -0.021 \text{ cm}^{-1}$, has not been included since its partner *P*(11,8) has not been detected. Thus, our data set has been reduced to only 37 transitions. In a similar manner, only 16 data from Scherer *et al.* have been taken into consideration for our fits. Data from each source have been weighted as the reciprocal of the squared of their estimated uncertainty. These are estimated as 0.002 cm^{-1} for the higher-resolution data, and 0.05 cm^{-1}

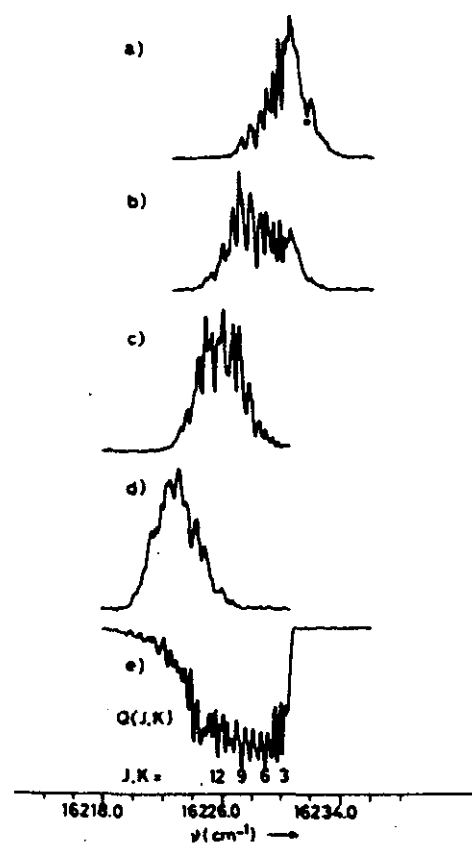


FIG. 1. Spectra of the *Q* branch region of the 6₁ band of CHD₃. Peak marked with an asterisk correspond to 6₁.

TABLE I. Refined values of the rovibrational parameters of the 6₁ band of CHD₃, in cm^{-1} . The ground-state constants were fixed to the values of Ref. 10: $B_0 = 3.279 \text{ 16}$; $C_0 = 2.628 \text{ 96}$; $D_0^2 = 4.945 \times 10^{-5}$; $D_0^3 = -3.83 \times 10^{-5}$; $D_0^4 = 1.38 \times 10^{-5}$, all in cm^{-1} .

Constant	This work
ν_0	16 230.667 (1) ^a
ΔB	-0.0557 (1)
ΔC	-0.0428 (1)
ΔD_J	$-2.9(2) \times 10^{-5}$
ΔD_{JK}	$-10.4(7) \times 10^{-5}$
ΔD_K	$-5.8(9) \times 10^{-5}$

^aUncertainties are one standard deviation in units of the last digit.

for our Fourier transform data. Then, in practice, we used relative weights of 1 and 0.0016, respectively.

The simplest model to try is to consider the band as unperturbed and the energy levels as given by Eq. (2). A fit of the band origin and the rotational parameters of the excited state gives the results shown in Table I. The standard deviation of the fit is 0.0018 cm⁻¹. The rotational constants agree well with the values of Scherer *et al.*,^{4,11} the only difference worth mentioning being the D_{JK} constant, which we estimate slightly smaller than the value reported in their paper. The uncertainty in our parameters is slightly reduced in comparison to their work, possibly as a result of having included combination differences checked data only, and also

higher quantum number transitions which increase the accuracy of the centrifugal distortion parameters. Table II lists the whole set of observed data, with indication of those transitions that have been used in the fit, and the deviations between the observed wave numbers and those calculated with the parameters of Table I.

We have also tried several other models. First, the obvious Fermi interaction between 6₁ and the A component of 6₂ ($5\nu_1 + 2\nu_2^2$) has been considered. Second, a perpendicular $\Delta K = \pm 1$, $\Delta l = \mp 2$ Coriolis interaction between 6₁ and the $l = \pm 2$ degenerate component of the 6₂ band has also been studied. Last, we have refined this latter model by taking into account the effect on the energy levels of the

TABLE II. Observed transitions in the 6₁ band of CHD₃, and (observed minus calculated) deviations with respect to values calculated with the parameters of Table I.

Assignment	$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}/\text{cm}^{-1}$	Assignment	$\nu_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}/\text{cm}^{-1}$
P(14,2)	16 130.32	(-0.02)*	Q(7,2)	227.70 ^a	-0.01
P(14,6)	131.27	0.02	Q(8,7)	227.70 ^a	(0.03)
P(14,10)	132.86	(-0.14)	Q(7,5)	228.08	0.01
P(13,2)	137.91	-0.06	Q(7,6)	228.30	(0.06)
P(13,6)	138.87	(0.07)	Q(6,3)	228.5305 ^b	-0.0010
P(13,8)	139.43	(0.00)	Q(6,5)	228.7774 ^b	0.0010
P(12,2)	143.55	-0.02	Q(6,6)	228.85	(-0.07)
P(12,6)	146.27	-0.05	Q(5,2)	229.0877 ^b	0.0008
P(12,7)	146.58	-0.01	Q(5,3)	229.1997 ^b	-0.0035
P(11,2)	153.09	(-0.02)	Q(5,5)	229.3878 ^b	0.0001
P(11,6)	153.73	(-0.05)	Q(4,3)	229.71 ^a	0.01
P(10,2)	160.59	-0.02	Q(4,4)	229.71 ^a	(-0.08)
P(10,7)	161.37	(-0.05)	Q(3,3)	230.09	(-0.04)
P(9,2)	168.01	0.03	Q(2,2)	230.34	(-0.05)
P(9,5)	168.47	0.08	Q(1,1)	230.53	(-0.04)
P(8,2)	175.37	0.02	R(0,0)	16 237.14	0.03
P(8,5)	175.71	0.02	R(1,0)	243.4480 ^b	-0.0018
P(7,2)	182.56	-0.05	R(2,0)	249.6769 ^b	0.0034
P(6,2)	189.7775 ^a	-0.0002	R(2,2)	249.7312 ^b	0.0012
P(6,3)	189.8474 ^a	-0.0040	R(3,2)	255.84	-0.01
P(6,5)	190.0672 ^a	-0.0018	R(4,2)	261.79	-0.06
P(5,2)	196.87	0.01	R(5,3)	267.8444 ^a	0.0015
P(4,0)	203.7858 ^a	0.0026	R(5,5)	268.0980 ^b	0.0032
P(4,2)	203.8375 ^a	-0.0001	R(6,2)	273.57	0.01
P(3,0)	210.6639 ^a	-0.0012	R(7,2)	279.30	0.04
P(2,0)	217.43	-0.01	R(7,5)	279.73	0.07
Q(14,6)	16 221.49	(0.06)	R(8,3)	284.94	-0.04
Q(15,9)	221.72	(0.05)	R(8,7)	285.83	(0.07)
Q(14,8)	222.27	(0.02)	R(9,2)	290.35	(-0.03)
Q(14,9)	222.79	(0.10)	R(9,4)	290.70	(0.03)
Q(13,8)	223.36	(0.06)	R(9,6)	291.05	(-0.06)
Q(13,9)	223.80	(0.10)	R(9,7)	291.34	(-0.03)
Q(15,14)	224.20	(0.02)	R(9,8)	291.63	(-0.02)
Q(11,6)	224.64 ^a	-0.07	R(10,2)	295.81	-0.00
Q(12,9)	224.64 ^a	(-0.03)	R(10,3)	296.02	0.07
Q(11,7)	225.06 ^a	0.07	R(10,6)	296.57	-0.05
Q(12,10)	225.06 ^a	(0.02)	R(10,7)	297.00	0.09
Q(13,13)	225.26	(0.04)	R(10,9)	297.47	-0.08
Q(11,9)	225.53	-0.07	R(10,10)	297.90	0.03
Q(11,10)	225.88	-0.03	R(11,2)	301.20	0.03
Q(10,9)	226.50	(0.01)	R(11,6)	302.20	(0.14)
Q(8,3)	227.02 ^a	0.03	R(11,8)	302.83	(0.09)
Q(9,8)	227.02 ^a	(-0.06)	R(12,2)	306.36	(-0.10)
Q(8,5)	227.32 ^a	0.04	R(12,6)	307.50	0.07
Q(9,9)	227.32 ^a	(0.00)	R(12,10)	309.27	(0.24)

^a Values in parentheses are given for transitions that have not been used in the fit.

^b Observed values from Ref. 4.

^c Unresolved blended lines.

perturbing 6_2 band of the $\Delta K = \Delta l = \pm 2$ / doubling between its two components, $5\nu_1 + 2\nu_2^0$ and $5\nu_1 + 2\nu_2^{\pm 2}$, plus also the effect of the $\Delta K = \pm 2$, $\Delta l = \mp 4$ Coriolis interaction between 6_2 and 6_1 ($4\nu_1 + 4\nu_2^{\pm 4}$). In all these cases, initial estimates of the parameters for the candidate bands have been obtained by adequate scaling of the corresponding values of fundamental or lower-energy bands (for example, constants for 6_2 have been derived from those of ν_1 and $2\nu_3$,³ or from force-field estimations¹²).

Regrettably, none of these models has succeeded in providing a satisfactory explanation for the perturbations found among the energy levels of the $6\nu_1$ state. In general, improvement of the situation has been prevented by the lack of observation of transitions to the perturbing bands. Measurements over an extended region and with an even higher spectral sensitivity should therefore be carried out to permit a complete understanding of this problem.

ACKNOWLEDGMENT

C. Domingo and R. Escribano are grateful to G. Graner for his hospitality and for use of his multiple interaction pro-

gram MILLI. This work has been carried out under Research Project Nos. PB89-0041 and PB87-0273 of the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT).

¹ M. Quack, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 839 (1990).

² H. R. Dübel and M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 342 (1980).

³ M. Lewerenz and M. Quack, *J. Chem. Phys.* **88**, 5408 (1988).

⁴ G. J. Scherer, K. K. Lehman, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **81**, 5319 (1984).

⁵ J. W. Perry, D. J. Moll, A. Kuppermann, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **82**, 1195 (1985).

⁶ A. Campargue, F. Stoeckel, M. Chenevier, and H. Ben Kraïem, *J. Chem. Phys.* **87**, 5509 (1987).

⁷ H. Ben Kraïem, A. Campargue, M. Chenevier, and F. Stoeckel, *J. Chem. Phys.* **91**, 2148 (1989).

⁸ A. del Olmo, C. Domingo, J. M. Orza, and D. Bermejo, *J. Mol. Spectrosc.* **145**, 325 (1991).

⁹ F. Stoeckel, M. A. Mélières, and M. Chenevier, *J. Chem. Phys.* **76S**, 2191 (1982).

¹⁰ G. Tarrago and J. Dupré-Maquaire, *J. Mol. Spectrosc.* **96**, 270 (1982).

¹¹ In Table II of the paper of Scherer *et al.* (Ref. 4), there is an erratum in the sign of ΔD_e . It should read -2.9 instead of $+2.9$. We have been authorized by the authors to point this out.

¹² J. L. Duncan, *J. Mol. Spectrosc.* **60**, 225 (1976).

FT Intracavity Laser Spectroscopy: The B-X Transition of Cl₂

A. DEL OLMO, C. DOMINGO, J. M. ORZA, AND D. BERMEJO

Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 123, 28006 Madrid, Spain

An intracavity laser absorption installation in which the emission of the dye is analyzed with a commercial FT spectrometer is described. The pumping of the dye laser is modulated synchronously with the sampling of the interferogram in order to control the generation time of the laser. A total of 318 line positions belonging to some very weak bands of the B-X transition of natural chlorine and ³⁷Cl₂ in the region 16 000–16 470 cm⁻¹ are reported for the first time. © 1991 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

Intracavity laser absorption spectroscopy (ICLAS) is an ultrasensitive technique in which an absorption cell is placed within the cavity of a homogeneously broadened laser; the absorption spectrum is impressed on the emission profile of the laser. Several factors contribute to the apparent enhancement of the absorptions, including the effective increase in the absorption path, the competition among the cavity modes, and the threshold condition (1). The technique is especially suitable for observation of very weak absorptions (2–5). Transitions with absorption coefficients as low as 10⁻⁹ cm⁻¹ have been observed (6).

The generation time, t_g , between the start of the laser action and the detection of the absorption is related to the equivalent absorption path length outside the cavity, l_{eq} , by $l_{eq} = (l/L) ct_g$ (7), where l is the length of the absorption cell, L the total length of the cavity, and c the velocity of light. Several important parameters, namely the spectral width of the laser emission, the depth of the observed absorptions, and the appearance of nonsymmetric line profiles (8, 9) possibly due to the nonlinear wave mixing, depend upon the generation time. Finally, by measuring the evolution of the absorption depth with the generation time, the absorption coefficients can be obtained.

The use of a FT spectrometer to analyze the emission of the laser, in addition to the well known advantages of FT spectroscopy, provides two important advantages for ICLAS spectroscopy: (a) it provides high accuracy in the determination of wavenumbers (10) that is especially useful in this spectroscopy where the use of external standards would be, in general, inconvenient, and (b) it overcomes one of the main drawbacks of this technique, namely the appearance of etalon fringes in the spectrum, caused by reflections (or scattering) in any two pairs of parallel surfaces in the cavity and enhanced in the same way absorptions are. As these features are localized in the interferogram, they can be removed by "cleaning" in the well known standard way (11) before performing the Fourier transform. Figure 1 shows an extreme case, where,

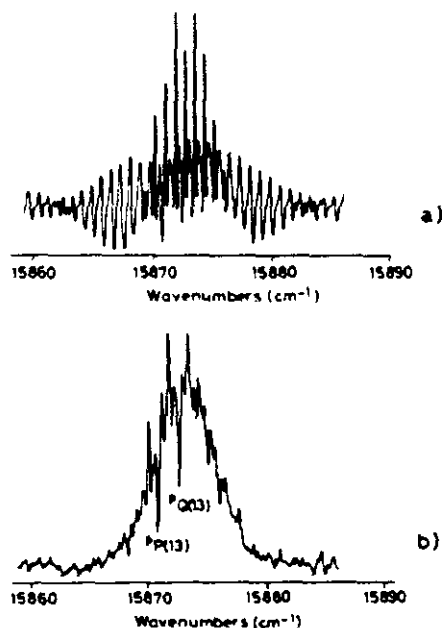


FIG. 1. ICLAS atmospheric spectrum before (a) and after (b) removing interference fringes. (b) The ${}^{\circ}P(13)$, ${}^{\circ}Q(13)$ pair of the $b^1\Sigma_g^+ (v=2) \rightarrow X^3\Sigma_g^- (v'=0)$ band is apparent.

after removal of the fringes, two absorption lines of the $b^1\Sigma_g^+ (v=2) \rightarrow X^3\Sigma_g^- (v'=0)$ band of atmospheric oxygen become apparent.

In the experimental section, we describe the control of the generation time by amplitude modulation of the laser in a way compatible with the use of the FT technique.

The ICLAS spectrum of the $B^3\Pi(0_v^+) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ band system of chlorine in the 16 000–16 470 cm^{-1} region is presented and analyzed to illustrate the capabilities of our spectrometer.

EXPERIMENTAL DETAILS

The ICLAS spectrometer is shown schematically in Fig. 2. An Ar^+ laser (Spectra Physics, Model 2020) is used to pump a Spectra Physics 375-B dye laser, with a folded

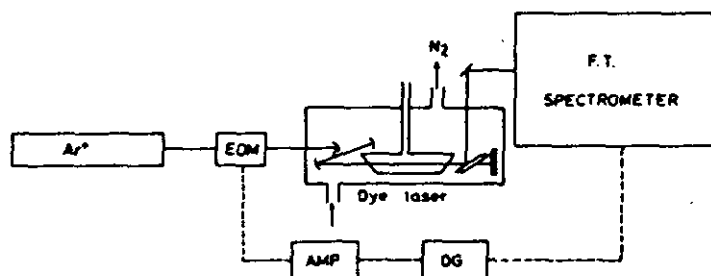


FIG. 2. Schematic of the ICLAS spectrometer. EOM, electro-optical modulator; AMP, amplifier; DG, delay generator.

cavity of 38 cm length. A tuning wedge is used to produce a spectral bandwidth of about 8 cm^{-1} FWHM. The output coupler has been substituted by a mirror of high reflectivity in order to avoid fringes (present even when a wedged substrate mirror is used) that originate by reflections or scattering in the front and back surfaces of the mirror substrate. The use of a mirror with high reflectivity also increases the tuning range and the power inside the cavity. The portion of the beam reflected out by the tuning wedge is sent to the spectrometer to be analyzed. A dry, clean N_2 purge helps to minimize instabilities and frequency drifts.

A Nicolet 170-SX FT-IR spectrometer extended to operate in the visible region, with a highest unapodized resolution of 0.06 cm^{-1} , has been used to analyze the laser emission. Special care has been taken in aligning the paths of the dye laser and He-Ne reference laser as close as possible to the interferometer axis. In this way, distortions in the spectral lineshapes due to tilting in the moving mirror (12) which are very important in the visible region have been minimized. In order to control the generation time, t_g , the Ar^+ laser pumping the dye was intensity modulated, above and below the threshold of the dye, by means of a transverse gate electro-optical modulator (EOM). The modulation was synchronized with the sampling of the interferogram. This was done by converting the interferogram of the He-Ne reference laser into a square wave, providing the clock for sampling the interferogram of the dye laser. This wave is adequately phase delayed and amplified to drive the EOM. In this way, we are able to control the time between the start of the laser action and the next sampling of the interferogram, that is, the generation time. A sampling window of $1\text{ }\mu\text{sec}$ has been used and generation times as low as $1\text{ }\mu\text{sec}$ can be achieved. This is possible because whenever data are to be taken, the signal is kept constant during the time required by the analog to digital converter of the FT spectrometer to complete the measurements. This temporal resolution supposes an advantage with respect to previously reported dispersive experimental systems (5, 13). Figure 3 shows the evolution of the $^1P(11)$,

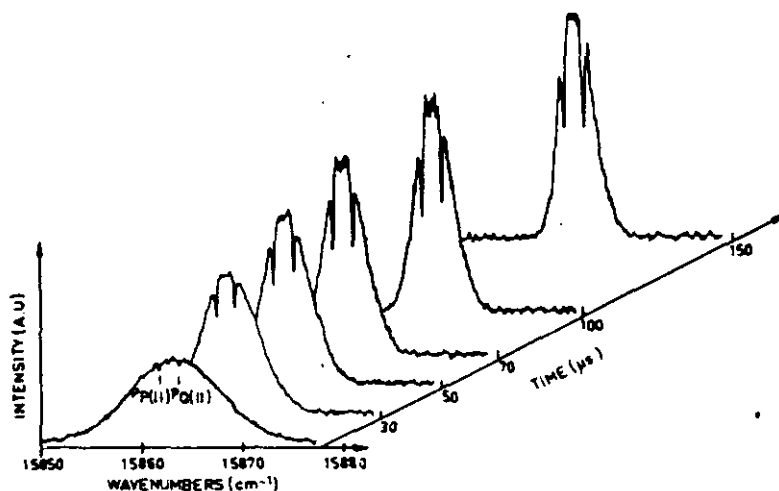


FIG. 3. Evolution of the ICLAS spectrum of atmospheric oxygen ($^1P(11)$, $^1Q(11)$ pair of the $b^1\Sigma_g^+$ ($v = 2$)– $X^3\Sigma_g^-$ ($v' = 0$) band) and laser emission with the generation time (see text).

${}^1Q(11)$ pair of the $b^1\Sigma_g^+(\nu = 2) \rightarrow X^3\Sigma_g^-(\nu' = 0)$ band of the atmospheric oxygen with the generation time.

Intracavity cells were 10 cm long with 6-mm-thick Pyrex windows fitted at Brewster's angle. Wedged windows have been used when necessary to decrease etalon effects.

Natural chlorine was obtained from Matheson (99.8% purity) and ${}^{37}\text{Cl}_2$ was prepared by oxidation and further drying from ${}^{37}\text{ClNa}$ (Monsanto, 92.1 molar percent purity in ${}^{37}\text{Cl}$). Spectra have been recorded at room temperature at a pressure of about 100 Torr, with generation time ranging from 100 to 150 μsec .

Figure 4 shows, as an illustration, the ICLAS spectrum of isotopically pure ${}^{37}\text{Cl}-{}^{37}\text{Cl}$ taken at room temperature and at a pressure of 100 Torr. The generation time was 150 μsec .

SPECTRUM OF CHLORINE

With the spectrometer described above, numerous transitions of the $B^3\Pi(0_v^+) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ band system of chlorine in the $16\,000\text{--}16\,470\text{ cm}^{-1}$ region have been recorded with an unapodized resolution of 0.12 cm^{-1} . Although many lines of this system have been previously observed, both in absorption and emission (see Ref. (14) for a review), there were, to our knowledge, no spectroscopic data available in the region we have studied, because the absorptions are extremely weak. This fact makes the application of ICLAS especially suitable.

The (3-4), (5-5), and (6-5) bands of the two lighter isotopic species in natural chlorine, and the (2-3), (3-3), (4-4), (5-4), and (7-5) bands of ${}^{37}\text{Cl}_2$ have been observed and assigned.

For the ${}^{37}\text{Cl}_2$ isotope, only the region $16\,360\text{--}16\,470\text{ cm}^{-1}$ could be studied because of the extreme weakness of the bands outside this region.

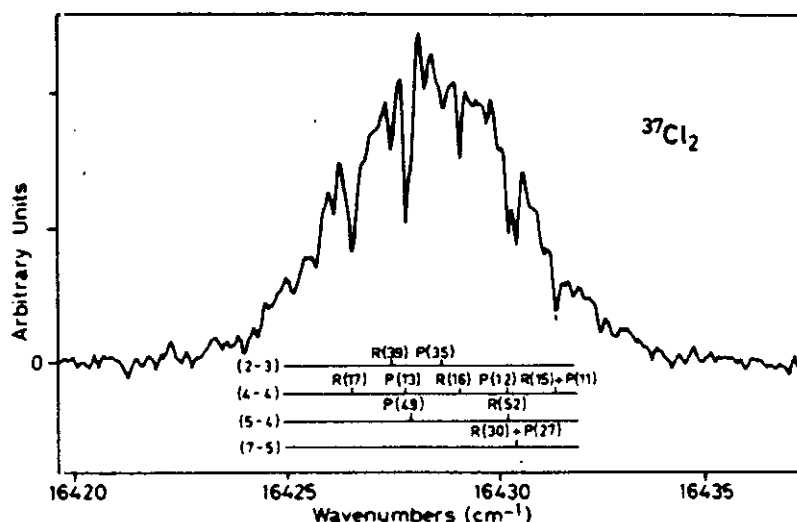


FIG. 4. ICLAS spectrum of ${}^{37}\text{Cl}-{}^{37}\text{Cl}$ taken at room temperature and at ~ 100 Torr pressure. The generation time was 150 μsec .

TABLE I
Wavenumbers (cm^{-1}) and Assignments for the Bands of $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$

³⁵ Cl- ³⁷ Cl												
ν' = 3, ν'' = 4				ν' = 5, ν'' = 5				ν' = 6, ν'' = 6				
J	P(J)	ν _{obs}	Δν	J	P(J)	ν _{obs}	Δν	J	P(J)	ν _{obs}	Δν	
13		16193.19	-0.05	5		16101.14*	0.00	23		16190.90	-0.12	
14		16190.66	-0.01	6		16099.82*	-0.01	24		16184.69	-0.02	
16		16184.99	-0.06	7		16098.25	-0.10	25		16178.06	-0.17	
17		16182.04	0.05	8		16096.62	-0.06	26		16171.55	-0.01	
18		16178.78	0.00	9		16094.75	-0.13	27		16164.56	-0.16	
19		16175.35*	-0.06	11		16090.71	-0.01	28		16157.50	-0.19	
20		16171.85	-0.01	12		16088.30	-0.06	29		16150.27*	-0.22	
22		16164.20*	-0.06	13			16093.61	-0.07	40		16165.58	-0.20
23		16160.22	-0.03	14			16091.50	-0.06	41		16158.59	-0.18
24		16156.00	-0.06	15			16089.21	-0.10	42		16151.36	-0.21
25		16151.72*	0.01	16		16077.27	-0.06					
26		16147.14	-0.06	17			16084.20	-0.06				
27		16142.49	-0.02	18		16070.76*	-0.05					
28		16137.67	0.01	19		16067.21	-0.07					
29		16132.61	-0.05	20		16063.41*	-0.17					
30		16127.42	-0.07	21			16072.15	0.05				
31		16122.18	0.03	22		16055.69	0.02					
32		16116.82*	0.16	23		16051.35	-0.11					
33		16110.91	-0.09	26		16037.85*	0.06					
34		16105.18	0.01	27			16046.70*	-0.01				
35		16099.21	0.03	30		16017.17	0.00					
36		16093.06	0.03	31		16011.69	0.11					
37		16088.74*	0.02	32		16005.84	0.02					
38		16080.29	0.06	33		15999.93	0.04					
39		16073.56*	-0.03	34			16012.62	0.04				
40				35			16007.89	0.03				
41												
42		16062.64	0.00									
44		16037.91*	0.00									
46		16022.54*	0.06									

Note. $\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$; *Overlapped bands.

Wavenumbers (cm⁻¹) and Assignments for the Bands of ³⁵Cl₂

³⁵ Cl- ³⁵ Cl											
v' = 3, v'' = 4				v' = 5, v'' = 5				v' = 6, v'' = 5			
J	P(J)	R(J)		J	P(J)	R(J)		J	P(J)	R(J)	
	ν_{obs}	$\Delta\nu$			ν_{obs}	$\Delta\nu$			ν_{obs}	$\Delta\nu$	
3			16189.93 0.02	5	16076.43 -0.06			29	16169.09* -0.13		
4			16189.87 0.02	7	16073.36* -0.04			30	16163.35 -0.11		
5	16185.59 -0.05		16189.00* 0.07	8		16076.97 0.03		31	16177.40* -0.13		
6	16184.21* -0.12			9	16069.96 -0.06	16075.70 0.04		32	16171.25 -0.15	16190.06 -0.06	
7	16182.88 0.02		16167.40 -0.07	10	16067.93 -0.05			33	16165.04* -0.06	16184.21* -0.18	
8			16166.38 -0.07	11	16066.70 -0.06	16072.51 -0.06		34		16176.30 -0.17	
9	16179.38 -0.03		16165.23 -0.03	12	16063.41* 0.05	16070.76* 0.00		35	16151.72* -0.20	16172.21* -0.14	
10	16177.40* -0.03		16163.91 0.01	13	16060.76 -0.02	16068.74 -0.04		36		16165.66 -0.16	
11	16175.17* -0.12		16162.28 -0.09	14		16066.54 -0.07		37		16159.37 -0.31	
12	16172.93 -0.06		16160.71 0.03	15	16055.09 -0.02	16064.22 -0.06		38		16152.80 -0.11	
13			16159.84 0.02	16	16051.96* -0.04			39		16148.87 -0.16	
15	16165.04* -0.03		16174.62 0.02	17	16048.70* -0.03	16059.07 -0.01					
16	16162.08 -0.01		16172.21* -0.03	19	16041.71 0.07	16053.10 -0.07					
17	16158.95* 0.00			20	16037.85* 0.01	16049.90 -0.06					
18	16155.63 -0.01			21	16033.93 0.06						
19	16152.20 0.03		16164.20* 0.04	22	16029.77* 0.07						
20	16148.52 -0.01		16161.12 -0.01	23	16025.43 0.07	16039.30 0.06					
21	16144.78 0.06		16157.92 -0.01	24		16035.38 0.06					
22	16140.75 0.01		16154.61 0.04	25	16016.21 0.05	16031.28 0.06					
23	16136.65 0.05		16151.05 0.01	26	16011.23 0.03						
24	16132.31 0.02		16147.38 0.04	27	16006.32 0.07	16022.54 0.06					
25	16127.91 0.10		16143.40 -0.07	28		16017.84 -0.01					
26	16123.14 -0.02		16139.36 -0.07	29		16013.07 0.03					
27	16118.38 0.03		16135.28 0.03	30		16008.13 0.06					
28	16113.38 0.01			33		16002.10 0.06					
29	16108.26 0.04		16126.34 0.02								
30	16102.95 0.05		16121.70 0.09								
31	16097.46 0.04		16116.82* 0.06								
32	16091.80 0.04		16111.75 0.06								
33	16086.01 0.07		16106.57 0.09								
34	16079.98 0.02		16101.14* 0.06								
35	16073.84 0.04		16095.60* 0.06								
36	16067.45 -0.02		16089.87 0.06								
37	16061.06 0.06										
38	16054.24 -0.07		16075.00* 0.13								
39			16071.73 0.06								
40			16063.34 0.09								
42			16051.96* 0.02								
44			16037.91* -0.06								

TABLE III
Wavenumbers (cm⁻¹) and Assignments for the Bands of ³⁷Cl₂

³⁷ Cl- ³⁷ Cl											
$\nu' = 2, \nu'' = 3$				$\nu' = 7, \nu'' = 5$				$\nu' = 4, \nu'' = 4$			
J	P(J)	R(J)		J	P(J)	R(J)		J	P(J)	R(J)	
	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{calc}		ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{calc}		ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{calc}
28	16465.53	-0.02		19	16465.95*	-0.10		12	16430.21*	0.00	
29	16460.77	0.03		20	16462.16*	-0.08		13	16427.80	0.00	
33			16464.62	23			16462.16*	14	16425.20*	-0.04	
34			16459.74	27	16430.38*	-0.18		15	16422.49	0.02	16431.35
35	16428.64	-0.01		28	16425.20*	-0.12		16	16419.66*	0.04	16429.06
36	16422.85	0.09		29	16419.68*	-0.22		17	16416.52	-0.05	16426.53
37	16416.73	0.02		30	16414.05*	-0.25	16430.39*	18	16413.33	-0.02	16423.94
38	16410.56	0.06		31	16408.20*	-0.32	16425.20*	19	16409.95	-0.02	16421.10
39			16427.43	32	16402.30*	-0.26	16419.68*	20	16406.40	-0.03	16418.15
40			16421.77	33	16396.15*	-0.27	16414.05*	21	16402.96	-0.06	16414.96
41			16415.44	34	16389.76*	-0.35	16406.20*	22	16398.80	-0.05	16411.70
42	16384.09	-0.01	16409.23	35	16383.31*	-0.30	16402.30*	23	16394.76	-0.06	16408.20*
43	16377.16	0.05		36	16376.50*	-0.43	16396.15*	24	16390.60	-0.03	16404.63
44			16396.15	37	16369.75*	-0.33	16389.76*	25	16386.20	-0.06	16400.73
47			16375.59	38			16383.31*	26	16381.68	-0.06	16397.05
48			16368.36	39			16376.50*	27	16376.92	-0.13	16392.83
				40			16369.75*	28	16372.37	0.17	16388.55
								29			16384.09
								30			16379.45
								31			16374.63
								32			16369.75*
											0.06

$\nu' = 5, \nu'' = 4$				$\nu' = 3, \nu'' = 3$			
J	P(J)	R(J)		J	P(J)	R(J)	
	ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{calc}		ν_{obs}	$\Delta\nu$	ν_{calc}
45	16461.28	-0.02		58	16465.95*	-0.06	
49	16427.92*	-0.03	16463.48	62	16425.75	0.07	16461.67
50	16419.12	-0.06		65	16393.83	0.14	16431.05
51	16410.19	-0.04		67			16410.19*
52	16401.03	-0.08	16430.21*	70			16377.40
53	16391.81	-0.01	16421.47				0.04
54	16382.40	0.05	16412.48				
55	16372.70	-0.01	16403.44				
56			16393.98*				
57			16384.58				
58			16375.05				

Note. $\Delta\nu = \nu_{obs} - \nu_{calc}$; *Overlapped bands.

Assignments were made using the rotational constants reported by Clyne and Coxon (15) for the ground state and by Coxon and Shanker (16) for the excited state. Intensities were calculated from the Franck-Condon factors calculated by Coxon (17). The observed wavenumbers are in good agreement with the calculated ones. Deviations of the order of 0.1 cm^{-1} have been found, with the exception of the (7-5) band of $^{37}\text{Cl}_2$ and the (6-5) band of ^{35}Cl - ^{37}Cl , where deviations are of the order of 0.3 and 0.2 cm^{-1} , respectively.

Tables I to III report the observed wavenumbers and assignments for the spectrum of natural chlorine and for that of $^{37}\text{Cl}_2$. The estimated accuracy for these wavenumbers is 0.01 cm^{-1} .

ACKNOWLEDGMENTS

We thank C. Rois for the preparation of the $^{37}\text{Cl}_2$ sample, J. Rodríguez for technical assistance in the design and construction of some electronic devices, and Dr. R. Escribano for carefully reading the manuscript. A. del Olmo acknowledges the "Comunidad de Madrid" for a grant.

This work has been supported by the CICYT under Project PB870263.

RECEIVED: July 20, 1990

REFERENCES

1. T. D. HARRIS, "Ultrasensitive Laser Spectroscopy" (D. S. Kliger, Ed.), pp. 343-367, Academic Press, New York, 1983.
2. R. G. BRAY, W. HENKE, S. K. LIU, K. V. REDDY, AND M. J. BERRY, *Chem. Phys. Lett.* **42**(2), 213-218 (1977).
3. W. T. HILL III, R. A. ABREU, T. W. HÄNSCH, AND A. L. SCHAWLOW, *Opt. Commun.* **32**(1), 96-100 (1980).
4. A. CAMPARGUE AND F. STOECKEL, *J. Chem. Phys.* **85**(3), 1220-1227 (1986).
5. D. C. MILLER, J. J. O'BRIEN, AND G. H. ATKINSON, *J. Appl. Phys.* **65**(7), 2645-2651 (1989).
6. V. M. BAEV, T. P. BELIKOVA, E. A. SVIRIDENKOV, AND A. F. SUCHKOV, *Sov. Phys. JETP* **47**(1), 21-29 (1978).
7. F. STOECKEL, M. A. MELIERES, AND M. CHENEVIER, *J. Chem. Phys.* **76**(5), 2191-2196 (1982).
8. W. T. HILL III, T. W. HÄNSCH, AND A. L. SCHAWLOW, *Appl. Opt.* **24**(22), 3718-3724 (1985).
9. H. ATMANSPACHER, H. SCHEINGRABER, AND V. M. BAEV, *Phys. Rev. A* **35**, 142-153 (1987).
10. S. GERSTENKORN, P. LUC, A. PERRIN, AND J. CHAUVILLE, *Astron. Astrophys.* **58**, 255-266 (1977).
11. T. HIRSCHFELD, *Eur. Spectrosc. News* **51**, 13-18 (1983).
12. G. GUELACHVILI, "Spectrometric Techniques" (G. A. Vanasse, Ed.), pp. 1-62, Academic Press, London, 1981.
13. M. CHENEVIER, M. A. MELIERES, AND F. STOECKEL, *Opt. Commun.* **45**(6), 385-391 (1983).
14. E. MARTÍNEZ, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **35**(5), 401-405 (1986).
15. M. A. CLYNE AND J. A. COXON, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 381-406 (1970).
16. J. A. COXON AND R. SHANKER, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 109-122 (1978).
17. J. A. COXON, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, 264-282 (1980).